

Diseño y selección preliminar de alternativas para la revalorización o reúso potencial de aguas residuales con alto contenido de Sulfatos, Manganeseo y Zinc provenientes de una planta de fabricación de fungicidas.

Proyecto de Grado para optar al título de Magister en Ingeniería Ambiental

Autor

Ricardo Luis Mejía Marchena

Tutor

Aymer Yeferson Maturana Cordoba, PhD

Maestría en Ingeniería Ambiental
Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental
Universidad del Norte
2018

Dedicatoria

En reconocimiento al esfuerzo y dedicación de mis Padres.

Agradecimientos

A Dios.

Al Ingeniero Aymer Maturana por toda su ayuda y dedicación puesta en la elaboración de proyecto, todos sus conocimientos fueron claves para el desarrollo de este proyecto.

A los Ingenieros Carlos Pacheco y Germán Rivillas, todas sus recomendaciones y observaciones fueron de utilidad para la culminación de este proyecto.

A los ingenieros Melany Velasquez, Alessandra Franco, Tomás Barandica, Reyes Rondón y demás compañeros y colegas por sus aportes significativos que fueron clave para el desarrollo de este proyecto. De igual forma a todos esos familiares y amigos que de una u otra forma colaboraron en alcanzar cada una de las metas planteadas.

Resumen

Uno de los principales desafíos que afronta la industria química a nivel regional y nacional consiste en atender los Objetivos de Desarrollo Sostenible, y cumplir las exigencias establecidas por la más reciente legislación ambiental (Resolución 631 de 2015 especialmente), que define el control de contaminantes específicos en términos de límites máximos de vertimiento, y no más sobre la base de un 80% de remoción. En el caso particular de una industria de fabricación de fungicidas ubicada en el Área metropolitana de Barranquilla, se encuentra que los sistemas actuales de tratamiento de aguas residuales industriales resultan insuficientes ante los nuevos compromisos, y debido a su ubicación aguas arriba con respecto a la captación del acueducto de la ciudad hacen de esta una problemática de gran relevancia para la región.

La empresa involucrada se encuentra en proceso de actualización tecnológica y reforma de su planta de tratamiento, en virtud de lo cual implementará principalmente sistemas de sedimentación de alta tasa, oxidación avanzada y tratamiento biológico. No obstante, a pesar de que se prevé el cumplimiento de la legislación en cuanto a vertimientos, dicha actualización no contempla el reaprovechamiento o revalorización de residuos. Consecuentemente, como forma de revalorizar el agua residual y reducir significativamente el impacto de su vertimiento, el presente estudio formula y simula usando Aspen Plus®, tres alternativas diferentes para la remoción de Sulfatos, Manganeseo y Zinc del agua residual, que pueden conducir a su recuperación como Sulfato de Manganeseo, materia prima original para la fabricación del fungicida que produce la planta. Tales alternativas consisten en la precipitación de las especies metálicas en forma de hidróxidos para posteriormente ser tratadas por una solución rica en sulfatos.

En la primera alternativa no se plantea recuperación de Sulfatos por lo que se opta por un tratamiento con ácido sulfúrico para producir el Sulfato de Manganeseo, para la segunda alternativa se tiene una recuperación selectiva de Sulfatos por Nanofiltración para el mismo fin, y para la última alternativa se tiene una recuperación de Sulfatos como una solución diluida de Ácido Sulfúrico y Sodio como una solución de Soda Caustica por Electro-electrodiálisis, los cuales son de utilidad para la formulación del fungicida como del tratamiento del agua. Las tres alternativas consiguen la revalorización de los residuos; sin embargo, las alternativas dos y tres

permiten obtener mejor calidad de agua tratada; pero registran mayores costos de operación. Una de las razones principales son las limitaciones técnicas de los equipos que impiden producir un mayor volumen de permeado, entre otros. Los resultados obtenidos son satisfactorios; sin embargo, se requieren estudios adicionales para optimizar las alternativas aquí planteadas.

Tabla de Contenido

1.	Planteamiento del problema.....	1
2.	Justificación	6
3.	Estado del Arte.....	8
3.1	Operaciones unitarias para la remoción de Mn, Zn y SO_4^{2-}	13
4.	Objetivos	16
	Objetivo general.....	16
	Objetivos específicos	16
5.	Metodología	17
6.	Resultados y Análisis.....	20
6.1	Agua residual.	20
6.2	Nueva Planta de Tratamiento de Agua Residual Industrial propuesta por la empresa.	22
6.3	Operaciones unitarias para la remoción de Mn^{2+} , Zn^{2+} y SO_4^{2-}	24
6.4	Alternativa 1 (configuración 1).....	26
6.5	Alternativa 1 (configuración 2).....	36
6.7	Alternativa 2.....	40
6.8	Alternativa 3.....	50
6.9	Compilado técnico de Alternativas	55
6.10	Análisis Económico y Ambiental	58
6.11	Indicador	61
7.	Conclusiones y recomendaciones	67
8.	Recomendaciones para trabajos futuros.....	69
9.	Bibliografía	71
	ANEXOS	78
	Anexo 1: Síntesis de Mancozeb.....	79
	Anexo 2: Precipitación de Hidróxido de Manganeso y Zinc.....	82
	Anexo 3: Balances de masa PTARI.....	84
	Anexo 4: Modelo ELECNRTL.....	86
	Anexo 5: Especies participantes en la simulación.	87
	Anexo 6: Reacciones Químicas planteadas en el modelo ELECNRTL.	89
	Anexo 7: PFD de alternativa 1 (configuración 1).....	89
	Anexo 8: Corrientes Alternativa 1 (configuración 1)	90
	Anexo 9: Balance de energía.	92
	Anexo 10: PFD de alternativa 1 (configuración 2).....	93
	Anexo 11: Corrientes alternativa 1 (configuración 2).	94
	Anexo 12: PFD de alternativa 2.....	95
	Anexo 13: Nanofiltración (Diseño).	96

Anexo 15: Corrientes alternativa 2.	101
Anexo 16: PFD de alternativa 3.	103
Anexo 17: Electro-Electrodialisis (Diseño).	104
Anexo 18: Electro-Electrodialisis (Cálculo de corrientes).	106
Anexo 19: Corrientes alternativa 3.	108
Anexo 20: Análisis Económico.	111
Anexo 21: Sumario de costos.	115

Lista de tablas

Tabla 1. Operaciones Unitarias para la remoción de Mn, Zn y SO ₄	13
Tabla 2. Características de aguas amarillas (2012-2015).	20
Tabla 3. Balance de masa para futura planta de tratamiento de aguas residuales industriales.	23
Tabla 4. Soluciones productos alternativa (configuración 1).	36
Tabla 5. Soluciones productos alternativa (configuración 2).	39
Tabla 6. Corrientes productos de la Electro-electrodiálisis.	54
Tabla 7. Soluciones productos para alternativas planteadas.	55
Tabla 8. Agua tratada (o pretratata*) para las alternativas planteadas.	56
Tabla 9. Costos modulares por alternativa.....	59
Tabla 10. Costos \$ por metro cúbico de agua tratada.	60
Tabla 11. Rangos de salida del ICA construido.....	62
Tabla 12. Indicadores por alternativa.....	63
Tabla 13. Carga contaminante por especie química pada cada alternativa propuesta.	64
Tabla 14. Grado de remoción de carga contaminante por especie y alternativa.....	64
Tabla 15. Ventajas y desventajas de alternativas propuestas.....	65

Lista de figuras

Figura 1. Proceso de formulación de Mancozeb.....	2
Figura 2. Planta de tratamiento de aguas residuales no domésticas (actual).	3
Figura 3. Nueva planta de tratamiento de aguas residuales no domésticas.	4
Figura 4. Ubicación de planta de fungicida y vertimientos líquidos.	7
Figura 5. Tasas de precipitación simultánea de Mn y Zn en función del pH de una solución procedente del proceso de lixiviación de residuos de la industria metalúrgica.	9
Figura 6. Metodología.....	17
Figura 7. Composición de agua residual (no se considera sólidos suspendidos).....	22
Figura 8. Diagrama de flujo para balance de masa para futura PTARI.	22
Figura 9. Diagrama de flujo para alternativa 1 (Configuración 1).	27
Figura 10. Estructura del Maneb (Izquierda) y Mancozeb (Derecha) ingresados en la herramienta “Molecule Drawing” de Aspen Plus®.	29
Figura 11. Simulación de etapa de pretratamiento (Filtro + intercambiador de clase de corriente) alternativa 1 (configuración 1).	30
Figura 12. Tasas de sedimentación de $Zn(OH)_2$ y $Mn(OH)_2$ obtenidas con el modelo termodinámico ELECNRTL.	31
Figura 13. Tasas de sedimentación de $Zn(OH)_2$ de una solución hipotética sin contenido de $Mn(OH)_2$ obtenidas con el modelo termodinámico ELECNRTL.....	31
Figura 14. Simulación de etapas de precipitación alternativa 1 (configuración 1).....	32
Figura 15. Simulación de etapas de tratamiento de lodos alternativa 1 (configuración 1).....	34
Figura 16. Flujo másico aparente de sulfato de Zinc en función de la cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico.....	35
Figura 17. Flujo másico aparente de sulfato de Manganese en función de la cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico.....	35
Figura 18. Diagrama de flujo para alternativa 1 (Configuración 2).	37
Figura 19. Simulación de etapas de precipitación alternativa 1 (configuración 2).....	38
Figura 20. Simulación de etapas de tratamiento de lodos alternativa 1 (configuración 2).	38
Figura 21. Diagrama de flujo para alternativa 2.	41
Figura 22. Diagrama de flujo para Nanofiltración.....	43
Figura 23. Flujos másicos de Sodio y Sulfatos presentes en la corriente de concentrado en función de la recuperación (Y).	44
Figura 24. Concentración de Sodio y Sulfatos presentes en la corriente de concentrado en función de la recuperación (Y).	45
Figura 25. Flujos másicos aparentes de impurezas y Sulfato de Manganese presentes en la corriente producto en función del recirculado del concentrado al sistema de tratamiento de lodos.....	46

Figura 26. Concentración de impurezas y sulfato de manganeso presentes en la corriente producto en función del recirculado del concentrado al sistema de tratamiento de lodos....	47
Figura 27. Ácido sulfúrico requerido y flujos aparentes de sulfato de manganeso e impurezas en función de la cantidad de concentrado recirculado al sistema de tratamiento de lodos.	47
Figura 28. Porcentajes en peso de sulfato de manganeso e impurezas en función de la cantidad de concentrado recirculado al sistema de tratamiento de lodos.....	48
Figura 29. Diagrama de flujo para alternativa 3.	50
Figura 30. Diagrama de flujo para Electro-electrodialisis.	52
Figura 31. Flujos aparentes Sulfato de Manganeso e impurezas en función de la cantidad de concentrado aniónico recirculado al sistema de tratamiento de lodos.....	54
Figura 32. Porcentajes en peso de sulfato de manganeso e impurezas en función de la cantidad de concentrado aniónico recirculado al sistema de tratamiento de lodos.....	55

1. Planteamiento del problema

La empresa de la cual procede el agua residual para el presente proyecto dio inicio a sus operaciones en Barranquilla a principios de la década del 2000 como uno de los principales productores de fungicidas a nivel nacional. (Gullino, Tinivella, Kemmit, Bacci, & Sheppard, 2010). El fungicida producido corresponde a un producto de la coordinación de iones de zinc con un polímero de etileno-1,2-bis-ditiocarbamato de manganeso y es un miembro importante de los bis-ditiocarbamatos de etileno (EBDC). Que, debido a su baja toxicidad aguda, amplio espectro de actividad, bajo costo de producción y corta persistencia ambiental son los fungicidas de mayor uso en todo el mundo (López-Fernández et al., 2015; López-Fernández et al., 2016; Majumder et al., 2016).

Entre los productos químicos requeridos para la formulación del Mancozeb se encuentran Etilendiamina, Disulfuro de Carbono, Hidróxido de Sodio, Sulfato de Manganeso, Sulfato de Zinc, Lignosulfonato de Calcio, Hexametilentetramina, Agua, entre otros.

El proceso de formulación (figura 1) comienza con la síntesis del Dithane D14, es un proceso llevado a cabo por lotes con la Etilendiamina, el Disulfuro de Carbono, Hidróxido de sodio. La segunda etapa corresponde a la precipitación del Maneb, en este se adiciona Sulfato de Manganeso de manera gradual hasta que se forme el precipitado. Dicho precipitado es filtrado, y el agua residual procedente de esta operación (Licor Madre) corresponde a parte del agua residual industrial generada en la planta. El último proceso unitario corresponde a la etapa de reconstitución del Fungicida, en el que se adiciona el Sulfato de Zinc y otros reactivos para la formación del lodo reconstituido.

Posterior a esto, se tiene un tren de operaciones de secado. Para evitar la emisión de material particulado procedente de estas operaciones se tiene una etapa de lavado de gases, la purga procedente de dicho lavado constituye la porción restante de las aguas residuales no domésticas.

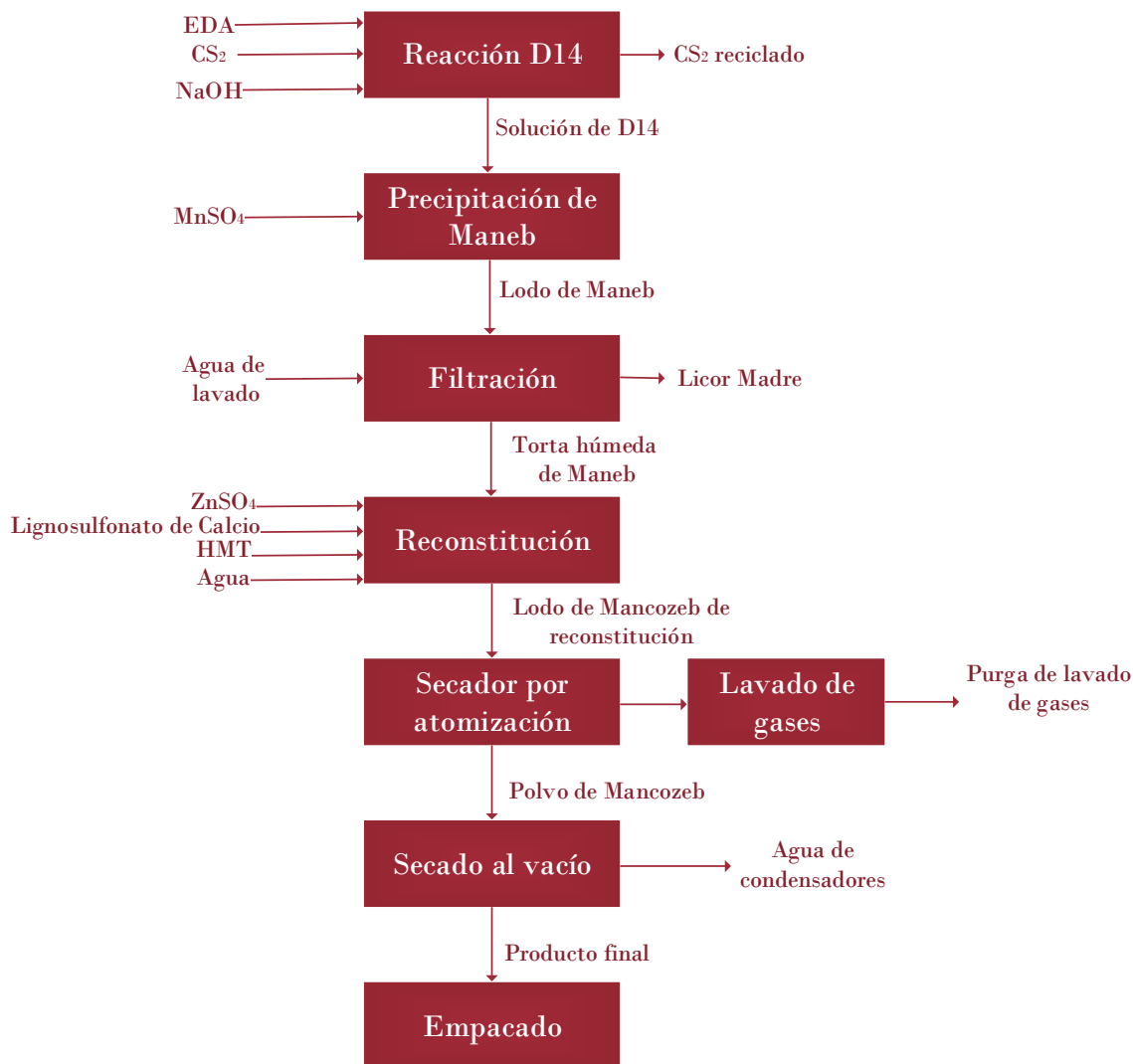


Figura 1. Proceso de formulación de Mancozeb.

Fuente: Modificado de resolución 22 de 2017 (CRA).

La actual planta de tratamiento (figura 2) está compuesta por una serie de operaciones de filtración y sedimentación, la cual resulta insuficiente para la remoción de metales, carga orgánica, entre otros. Esto, debido a las nuevas exigencias del mercado, ya que la empresa se vio obligada a cambiar su formulación para disminuir el tamaño de partícula del producto. Esto ha traído consigo una de las principales problemáticas que tiene la planta de tratamientos, la cual corresponde al bajo rendimiento de remoción de la carga contaminante en sus aguas residuales.

Las dos corrientes de aguas residuales industriales (Licor madre y Purga de lavado de gases) para posteriormente pasar por un filtro Sparkler y luego ser vertidas en dos piscinas de sedimentación. Actualmente solo una pequeña porción de los lodos es recuperada por este sistema de filtración y la mayor parte restante es retenida por largos periodos de tiempos en el fondo de las piscinas de sedimentación, pero al final todo este material se dispone para incineración.

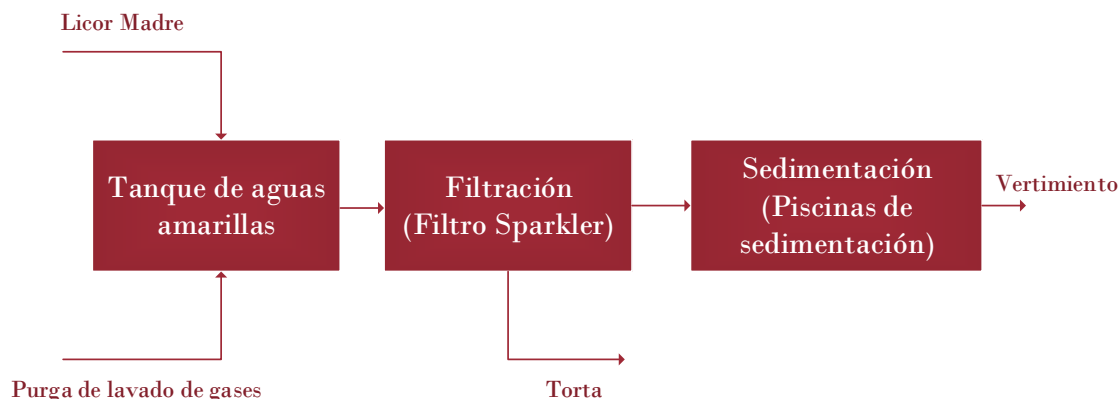


Figura 2. Planta de tratamiento de aguas residuales no domésticas (actual).

En promedio se tiene que el total de aguas residuales no domésticas no tratadas tiene unos 200 m³/día, con concentraciones de Sulfatos, Manganeso, Zinc y sólidos suspendidos (principales componentes) de 63023 mg/l, 2145 mg/l, 240 mg/l y 78555 mg/l, respectivamente. Estos corresponden en termino de carga contaminante: 11694 kg/día, 439 kg/día, 43 kg/día y 16051 kg/día.

La nueva planta de tratamiento (figura 3), contempla una recuperación de sólidos (Etapa 1) para su integración directa al proceso y una remoción de un lodo rico en Manganeso (Etapa 2), pero no contempla la reutilización o revalorización de estos elementos recuperados de este último residuo mencionado.

Debido a que este último residuo tiene un alto contenido en Manganeso y Zinc, los cuales corresponden a parte de la materia prima del producto que no llegó a participar en la formulación del fungicida y sales producto del mismo proceso de formulación, con el presente trabajo se pretende buscar una alternativa de recuperación selectiva y

revalorización de los lodos ricos en Manganeseo y Zinc, al utilizarse para la producción de Sulfato de Manganeseo y Zinc (materia prima primordial en la formulación del fungicida). Por otro lado, las aguas residuales en cuestión tienen un alto contenido en Sulfato susceptibles a ser recuperados que no se contempla en la nueva planta de tratamiento. En la etapa 3 de la nueva planta de tratamiento se contempla una oxidación avanzada con Peróxido de Hidrógeno combinando con un tratamiento biológico, cuya finalidad es disminuir la demanda química de oxígeno, pero no una recuperación de sales remanentes en la solución.

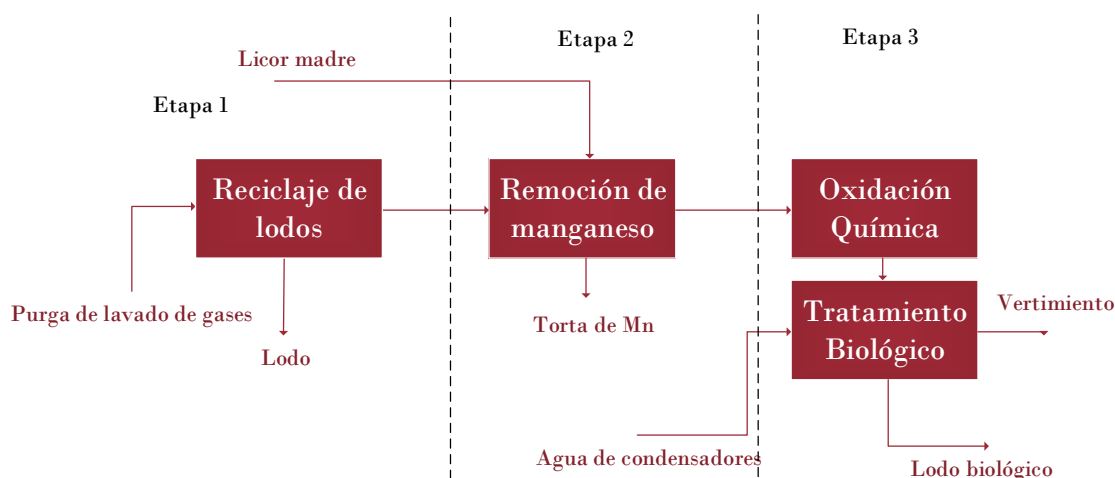


Figura 3. Nueva planta de tratamiento de aguas residuales no domésticas.

A partir de lo planteado, surgen los siguientes interrogantes: ¿Es posible recuperar el Manganeseo, Zinc y Sulfatos de manera selectiva de las aguas residuales procedentes del mencionado proceso?, ¿Es posible reconstituir dichos elementos en materias primas originales?, ¿Cuál sería la eficiencia teórica del proceso y por consiguiente cuanto residuo puede ser reaprovechado? y ¿Es viable económicamente esta recuperación y reincorporación?

Teóricamente es posible recuperar de manera selectiva el Manganeseo y Zinc con altos porcentajes de recuperación (superior al 90%) por medio de la precipitación de estos al subir el pH de las aguas residuales. Sin embargo, no se tiene certeza de la practicidad y viabilidad de tal solución. Con respecto a su reincorporación, los lodos de Zinc y Manganeseo deben ser tratados una vez son recuperados, en donde es necesario pasar de

Mn(OH)_2 y Zn(OH)_2 (considerados desechos actualmente) a MnSO_4 y ZnSO_4 (materia prima).

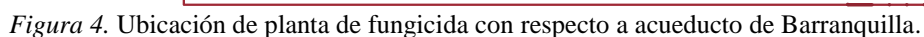
2. Justificación

La ubicación de la planta es crítica, debido a que se encuentra localizada en el Municipio de Soledad, sobre la rivera del Río Magdalena, a aproximadamente 600 metros aguas arriba de la principal captación para agua potable de la ciudad de Barranquilla (figura 4). Este acueducto por el hecho de tratar el agua utilizando un proceso convencional, no tiene la capacidad de remover de manera significativa varias de las sustancias vertidas. No obstante lo anterior, la empresa se encuentra inmersa en la ejecución de un programa de reforma y actualización tecnológica que garantizará el cumplimiento no solo de la actual legislación ambiental (Resolución 631 de 2015 del Ministerio de Ambiente, y la Resolución 258 del 2011 de la Corporación Autónoma del Atlántico), sino también de las futuras en un horizonte cercano a los 20 años. Simultáneamente, busca asegurar el cumplimiento de sus metas de sostenibilidad internas, basadas en su mayoría en los Objetivos de Desarrollo Sostenible.

El hecho de que se contemple el cambio en la planta de tratamientos abre la ventana a la posibilidad de buscar la forma de revalorizar los residuos. El fin principal de la nueva planta de tratamiento se queda solo en mejorar la calidad del vertimiento líquido, quedando un lodo que es considerado un residuo y representa un costo por su disposición final.

De esta forma, la realización del presente proyecto se justifica en razón de los siguiente:

- Mitigación del impacto ambiental generado por el proceso de manufacturación del fungicida sobre el río Magdalena (vertimiento de mejor calidad) y la región en general (al garantizar la disponibilidad del recurso hídrico en la región).
- Con el desarrollo de un mecanismo viable de revalorización de residuos, no solo mejora la protección ambiental sino también disminuiría notablemente el requerimiento de materias primas de fuentes primarias.



- Con el desarrollo de tecnologías de producción limpia y reciclaje in-situ, se lograría importantes avances a nivel regional para que la industria adquiriera ese carácter de producción sostenible.

3. Estado del Arte

La creciente preocupación ambiental sobre la presencia de pesticidas ha traído consigo un mayor nivel de exigencia en los límites permisibles de los vertimientos líquidos, especialmente en los efluentes de aguas residuales industriales (Molina, Pariente, Rodríguez, Martínez, & Melero, 2014). Los fabricantes de pesticidas usan diferentes tratamientos de aguas residuales para eliminar o destruir los ingredientes activos de los pesticidas en las aguas residuales. Los tratamientos de estas aguas residuales incluyen un paso de pretratamiento para la eliminación de aditivos y un tratamiento principal para eliminar ingredientes activos. Muchos de estos métodos presentan claras desventajas, como baja eficiencia de eliminación de contaminantes, alto consumo de energía, alto costo, problemas para la eliminación grandes de lodos, entre otros (Đorđević, Vladislavljević, & Trtić-Petrović, 2017). Actualmente, no se reportan investigaciones sobre una recuperación y valorización de elementos procedentes de residuos de la producción de este fungicida, a pesar de su alto contenido en estos minerales.

Debido a que los recursos de la tierra son limitados el desarrollo de tecnologías de reciclaje de recursos es esencial, en los últimos años se ha venido estudiando distintas alternativas de recuperación y revalorización del Manganeseo y Zinc procedente de los residuos de otras actividades. Entre los más estudiados destacan los residuos en la metalúrgica minerales de baja concentración, residuos de la industria minera, baterías gastadas, entre otros (Chen, Liao, & Lin, 2017; Lian, Ma, Chenli, & Mao, 2018; Mocellin et al., 2017; Sayilgan, Kukrer, Yigit, Civelekoglu, & Kitis, 2010). De lograrse desarrollar una técnica de revalorización para aguas residuales en la producción de agroquímicos no solo mejora la protección ambiental al reducirse los desechos peligrosos, sino que también se puede obtener una fuente secundaria de materia prima.

De la recuperación de Manganeseo, Zinc y otros compuestos procedentes de las baterías de Zinc-Carbono y Alcalinas gastadas se reportan buenos resultados por medio de una extracción sólido-líquido (lixiviación) con Ácido Sulfúrico del residuo sólido para una posterior separación del Manganeseo y Zinc mediante precipitación con Hidróxido de

Sodio y Potasio, con potenciales de Hidrógeno de 6,5 y 10,0, respectivamente (Sayilgan, Kukrer, Yigit, Civelekoglu, & Kitis, 2010). En otros estudios se reporta buenos porcentajes de recuperación de Zinc, pero porcentajes de recuperación de Manganese inferiores al 60%, por lo que se vio necesario el uso de agentes reductores debido a la existencia de Mn (IV). Los Ácidos Ascórbico, Cítrico y Oxálico se probaron como agentes reductores, y el Ácido Ascórbico obtuvo la mejor eficiencia (Chen, Liao, & Lin, 2017). Para este tipo de residuos también se reportan estudios de extracción líquido-líquido de Manganese y Zinc, en donde se ha logrado la separación mutua de Zn (II) y Mn (II) utilizando esta técnica de extracción que implica Ácidos Organofosforados como agentes extractantes (Biswas, Habib, Karmakar, & Tanzin, 2016).

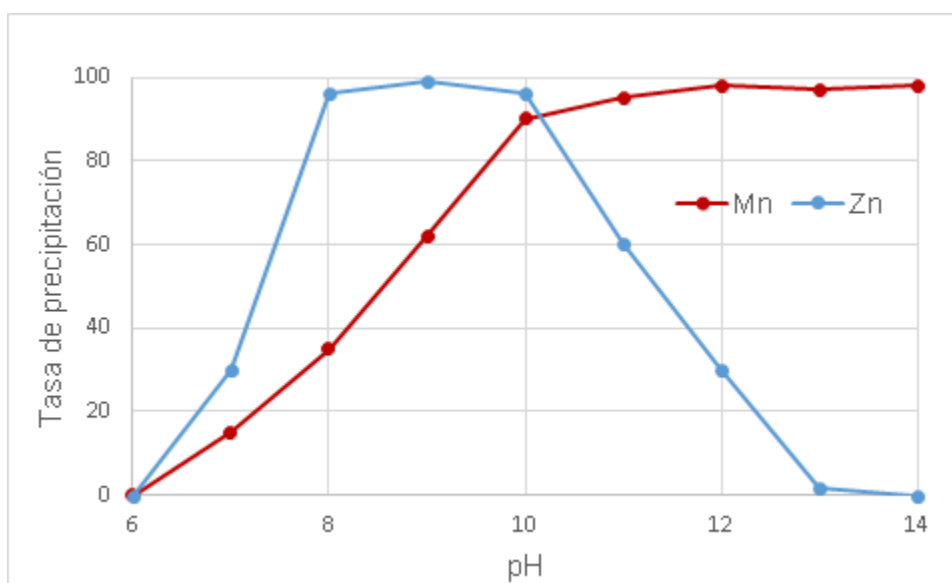


Figura 5. Tasas de precipitación simultánea de Mn y Zn en función del pH de una solución procedente del proceso de lixiviación de residuos de la industria metalúrgica.

Fuente: Mocellin et al., 2017

Por otro lado, se investigaron dos agentes extractantes: D2EHPA y Cyanex 272 en n-Dodecano, y las pruebas sugirieron que D2EHPA es más eficiente para separar Mn y Zn de las soluciones de lixiviación. Bajo las condiciones optimizadas se observa que en el proceso de extracción se alcanza una recuperación superior a 99% de Zinc y 95% de Manganese (Innocenzi & Veglio, 2012). Entre otros residuos provenientes de equipos electrónicos, los varistores pueden ser una excelente fuente de Zinc secundario porque

contienen un alto porcentaje de este elemento y se alcanzaron buenos rendimientos de recuperación (Gutknecht, Gustafsson, Forsgren, Ekberg, & Steenari, 2015).

Para los residuos procedentes de la industria metalúrgica, se ha llegado a la conclusión de que estos pueden ser tratados como una fuente secundaria de Manganeso y Zinc (figura 4). En estos estudios se logró recuperaciones de entre el 80,8 a 100% de Zinc y de 77,6 a 95,9% de Manganeso. Con respecto a la base para la precipitación, se prefirió una solución de NaOH en lugar de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para permitir una cinética de precipitación rápida y evitar la precipitación de yeso (Mocellin et al., 2017; Mocellin, Mercier, Morel, Blais, & Simonnot, 2015). En otro estudio realizado sobre este tipo de residuos, se obtuvieron precipitados de Zinc de alta pureza, ya que las concentraciones de Manganeso no superaron el 1% en esa misma etapa (el siguiente compuesto de mayor presencia en el precipitado), por lo que fue posible llegar a una separación selectiva de ambos elementos para este residuo en concreto (Xanthopoulos, Agatzini-Leonardou, Oustadakis, & Tsakiridis, 2017).

En el caso de la industria minera, se reportan numerosos estudios de extracción de Manganeso de los residuos procedente de la industria mencionada. Al igual que en los otros residuos ya analizados, uno de los principales inconvenientes reportados corresponde a altos contenido de impurezas, en el caso especial de los residuos de la minería corresponde principalmente al hierro (Pakarinen & Paatero, 2011; Ekmekyapar et al., 2012). De este tipo de material se reporta también la producción de Sulfato de Manganeso a partir del recuperado con bajo contenido de impurezas (Lian, Ma, Chenli, & Mao, 2018; Romero A, Azañero A. 2014).

Entre otras técnicas para la separación de estos elementos está la extracción electrolítica, pero el principal inconveniente de este es las dificultades técnicas y comerciales debido a la baja eficiencia de la corriente, baja recuperación, el alto voltaje de la celda, la necesidad de una purificación rigurosa y el uso de aditivos dañinos para el medio ambiente que afecta la calidad del metal recuperado. Es por esto que las técnicas como la precipitación, que son mucho más sencillas, es la más convencional para la recuperación

de este tipo de metales (Fattahi, Rashchi, & Abkhoshk, 2016; Lu, Dreisinger, & Glück, 2014; Lu, Dreisinger, & Glück, 2016).

Por otro lado, las aguas residuales procedentes del proceso de formulación de los EBDC se caracterizan por un alto contenido en Sulfato de Sodio. Si bien las emisiones de esta sal no representan una amenaza directa para la salud humana, se debe evitar su descarga para reducir la salinidad de las aguas superficiales. El contenido de Sulfato procedente de las aguas residuales se puede reducir mediante tratamiento con Cal o mediante intercambio iónico, pero ambos procesos generan desechos adicionales. Además, la recuperación de Sulfato de Sodio se considera antieconómica, debido a su bajo precio de mercado, en donde alrededor de un tercio de sulfato de sodio es producido en todo el mundo como residuo o subproducto en otros procesos industriales (Cichy et al., 2017; Nowak, Jaroszek, & Turkowska, 2014).

Para valorizar este residuo presente en varios efluentes industriales se ha estudiado los procesos de electro membrana, como la Electrólisis de membrana (ME), Electro-electrodiálisis (EED) o Electrodiálisis de membrana bipolar (BPED) que permiten dividir la sal residual para la formación de un ácido y una base de gran interés para la industria, para el caso del Sulfato de Sodio se tiene como producto el Ácido Sulfúrico e Hidróxido de Sodio (Pisarska et al., 2017A; Pisarska et al., 2017B; Nowak, Jaroszek, & Turkowska, 2014; Yang, Hu, Cao, & Yang, 2003). De estos la eficiencia de la división de la sal en Electro membranas aumenta con la concentración de sal residual, por lo que es conveniente un pretratamiento previo al electro membrana, como el caso de la Nanofiltración (Cichy et al., 2017). Se podría considerar entonces como una situación ventajosa el utilizar estos procesos como sistemas integrados, donde el ácido e hidróxido obtenidos podrían usarse en el proceso de síntesis en el que se forma la solución residual de Na_2SO_4 (Pisarska et al., 2017A).

Las soluciones de residuos industriales de Sulfato de Sodio suelen contener constituyentes orgánicos, materias primas y productos de síntesis y reacciones secundarias. Como ya se mencionó, esta sal es un químico barato con un rango limitado

de aplicaciones, por lo que la presencia de impurezas puede limitar aún más su comercialización, es por esto que en la mayoría de los casos es tratado como un desperdicio. Sin embargo, la presencia de compuestos orgánicos en la solución de residuos no afectó la eficiencia del proceso de electro membrana, aunque sí implicó un aumento en el consumo de energía por parte del sistema (Pisarska et al., 2017B).

Actualmente, entre las operaciones más utilizadas en el tratamiento de aguas residuales se encuentra la Cristalización, ya sea por enfriamiento, evaporación o al vacío, pero que presenta como desventaja el alto consumo de energía (Bargeman et al., 2009). En el caso de las aguas residuales de la industria de curtiembres, el cual presenta un alto contenido en Sulfatos, se ha venido estudiando la implementación de la Nanofiltración (NF) como una operación que permita remover la carga de Sulfatos. De esta se ha alcanzado hasta el 97% de remoción dando la oportunidad de reciclar los iones recuperados (M. V. Galiana-Aleixandre et al., 2005; M. V. Galiana-Aleixandre, Mendoza-Roca, & Bes-Piá, 2011).

La particularidad que tiene la tecnología de NF es el hecho que consume mucho menos energía que otros sistemas más avanzados de tratamiento con membranas, a la vez que proporciona un alto rechazo de iones multivalentes como los Sulfatos (D'Costa, 2015). Por otro lado, también se han estudiado la combinación de las tecnologías de NF con la Cristalización para la remoción de sulfatos de aguas residuales, alcanzado porcentajes de remoción de hasta el 99% (Curcio et al., 2010). Con respecto a la separación selectiva de iones divalentes de monovalentes de los concentrados producto de la desalinización por ósmosis inversa (RO), se logró rangos de rechazo entre el 75% y 96% de sulfatos y de tan solo del 2 al 11% de cloruros (ion monovalente) (Pérez-González et al., 2015), para el caso de aguas residuales industriales también se logró separar los iones monovalentes y multivalentes abriendo la oportunidad de reutilización del agua (Yan et al., 2016). Asimismo, se ha estudiado la remoción de sulfatos por medio de la Electro-electrodiálisis del concentrado de Nanofiltración de aguas residuales de la agroindustria, en donde se alcanzó porcentajes de remoción del 95 al 98% aplicando voltajes entre los 5 y 20V (Sakar, Balcik Canbolat, Karagunduz, & Keskinler, 2016)

3.1 Operaciones unitarias para la remoción de Mn, Zn y SO_4^{2-}

A continuación, se presenta un resumen de las tecnología u operaciones unitarias de mayor uso o investigadas para la remoción de Mn, Zn y Sulfatos.

Tabla 1. Operaciones Unitarias para la remoción de Mn, Zn y SO_4 .

Operación o tecnología	Descripción	Ventajas	Desventajas	Referencias
Precipitación (Hidróxidos)	Esta técnica consiste en las conversiones del ion soluble de especie insoluble de hidróxidos metálicos. Para esto es necesario manganeso o zinc en una la adición de hidróxido de sodio, calcio o magnesio.	Método ampliamente usado a escala industrial. Bajo costo de capital. De operación simple. Altos porcentajes de recuperación.	Generación de lodos. Costos adicionales por la disposición de los lodos. Requerimiento de adicción de otras sustancias. Requerimiento de pH alto. Inviabile a concentraciones muy bajas.	Patil, Chavan, & Oubagaranadin, 2016 W.W. Eckenfelder, 2000 Sayilgan, Kukrer, Yigit, Civelekoglu, & Kitis, 2010 Chen, Liao, & Lin, 2017 Mocellin et al., 2017.
Precipitación (Carbonatos)	Esta técnica consiste en las conversiones del ion soluble de manganeso o zinc en una especie insoluble de carbonato. Para esto es necesario la adición de carbonato de sodio, calcio o magnesio.	Precipitación rápida y efectiva. Bajo costo de capital. De operación simple. Altos porcentajes de recuperación.	Generación de lodos. Costos adicionales por la disposición de los lodos. Requerimiento de adicción de otras sustancias. Requerimiento de pH alto. Inviabile a concentraciones muy bajas.	Patil, Chavan, & Oubagaranadin, 2016 W. Zhang, C. Cheng, 2007
Precipitación (Oxidativa)	Esta técnica consiste en las conversiones del ion soluble de manganeso o zinc en una especie oxidada insoluble.	Altas tasas de precipitación (depende del oxidante). Es selectivo para soluciones de zinc y manganeso. Requerimiento de pH menor con respecto a las anteriores precipitaciones.	Generación de lodos. Costos adicionales por la disposición de los lodos. Requerimiento de adicción de otras sustancias. Altos costos de operación (en función del oxidante utilizado).	Patil, Chavan, & Oubagaranadin, 2016 W. Zhang, C. Cheng, 2007
Precipitación (Sulfuros)	La precipitación de sulfuros metálicos y la separación se basan en las diferentes solubilidades de sulfuros de los metales a un determinado pH y temperatura.	Altas tasas de precipitación. Es selectivo para soluciones de zinc y manganeso. Mejores propiedades de aislamiento. Precipitado con potencial a ser aprovechado.	Método de poca aplicación a escala industrial. De difícil control. Mayor toxicidad y corrosividad. Requerimiento de controles de contaminación y manejo. Generación de lodos. Requerimiento de adicción de otras sustancias.	Patil, Chavan, & Oubagaranadin, 2016 W. Zhang, C. Cheng, 2007
Coagulación/ Floculación	La floculación es un proceso fisicoquímico que asegura la agregación de materia suspendida coagulada, coloidal y finamente dividida por mezcla física o coagulantes	Mejora la estabilidad de los lodos. Mejora las tasas de sedimentación.	Requerimiento de adicción de otras sustancias. Para llegar a ser realmente efectiva requiere de agentes	CPCB (Ministry of Environment & Forests, Govt. of India)

	químicos. Es decir que asiste los procesos otras operaciones de remoción.		oxidantes. Generación de lodos. Costos adicionales por la disposición de los lodos.	
Flotación	La flotación por aire disuelto, la flotación de iones y la flotación por precipitación son las principales técnicas para la eliminación de iones de metales pesados de aguas residuales. Sin embargo, esta técnica no remueve el metal por sí mismo, sino que asiste otras operaciones de remoción.	Alta selectividad de metales. Bajo costo de operación. Alta tasa de remoción. Bajos costos de operación. Lodos más concentrados.	Altos costos de mantenimiento, operación e inversión. Baja tasa de recuperación a altas concentraciones del metal. Requerimiento de agentes surfactantes para mejorar rendimiento. Producción de lodos y requerimiento de gestión de los mismos.	Patil, Chavan, & Oubagaranadin, 2016
Intercambio Iónico	Es una operación unitaria en la que los iones disueltos en un líquido o gas son intercambiados por los presentes en un medio sólido.	Sistema muy efectivo para la remoción de Mn en soluciones muy diluidas. El sistema con la mayor eficiencia económica y energética. De un relativo fácil control. No hay generación de lodos.	Resinas con limitada capacidad de adsorción. Generalmente usado en soluciones con baja concentración del metal. Se requiere grandes cantidades de agentes químicos para la regeneración de las resinas de intercambio. Las regeneraciones de las resinas generan múltiples problemas secundarios de contaminación. Altos costos de operación y capital.	Patil, Chavan, & Oubagaranadin, 2016 D.A. White, A. Asfar-Siddique, 1997
Electroquímico	Consiste en una técnica de electrocoagulación basada en la producción in situ de un coagulante de una solución anódica, lo que subsecuentemente produce hidróxidos de aluminio o hierro en la misma agua residual.	Relativamente rápido. Menor requerimiento de agentes químicos. Menor generación de lodos.	Alto costo de capital. Alto consumo energético. A mayor concentración, disminuye las tasas de remoción.	Chen, Ren, Li, Trembly, & Liu, 2018
Adsorción	Operación unitaria que consiste en la retención de uno o más componentes en la superficie de otra. El mecanismo de adsorción puede darse por un fenómeno físico, la formación de complejos químicos, atracción eléctrica, entre otros.	Alta calidad del agua tratada. De fácil operación y diseño. Es posible regenerar la superficie absorbente.	Los absorbentes naturales o de bajo costos tienen rendimientos bajos de remoción. Baja relación de eficiencia de remoción/costo. Ineficientes en altas concentraciones del metal.	Patil, Chavan, & Oubagaranadin, 2016
Absorción	Operación unitaria que consiste en la retención de uno o más componentes con ayuda de un solvente líquido.	Alta eficiencia en remoción de especies metálicas. Permite una remoción selectiva de metales. Ampliamente usado.	Requerimiento de agentes extractantes. Requerimiento de un proceso complementario para remoción de los metales. De limitada aplicación en aguas residuales.	Biswas, Habib, Karmakar, & Tanzin, 2016 Innocenzi & Veglio, 2012
NF	Proceso mediante el cual se hace pasar un fluido a través de una membrana semipermeable de forma que se produce una separación basada en el tamaño de las moléculas entre 0.001 y 0.01 mm.	Proceso eficiente. Por lo general no se requiere aditivos u otras sustancias químicas. No se producen lodos. Equipos muy compactos. De simple automatización. Es posible una separación selectiva entre iones	Altos costos de operación. Bajo flujo de permeado. Fouling. Es necesario disponer el concentrado.	M. V. Galiana-Aleixandre et al., 2005 M. V. Galiana-Aleixandre, Mendoza-Roca, & Bes-Piá, 2011

RO	Sistema de filtración por membranas permeables con un mayor requerimiento en presión, permite la separación de sustancias de 0.001 – 0.1 μm micras del agua.	monovalentes de los multivalentes. Proceso eficiente. Por lo general no se requiere aditivos u otras sustancias químicas. No se producen lodos. Equipos muy compactos. De simple automatización. Agua tratada de buena calidad.	Fouling. No es posible una separación selectiva. Requerimiento de un pretratamiento previo. Requerimiento de altas presiones de operación. Es necesario disponer le concentrado.	Patil, Chavan, & Oubagaranadin, 2016
ED	Procedimiento de separación de los iones de una disolución en presencia de un campo magnético empleando para ello unas membranas que tienen la propiedad de permitir el paso selectivo de los mismos.	Proceso eficiente. Por lo general no se requiere aditivos u otras sustancias químicas. No se producen lodos. Equipos muy compactos. De simple automatización. Agua tratada de buena calidad.	Altos costos de operación. Fouling. No es posible una separación selectiva. Requerimiento de un pretratamiento. Es necesario disponer le concentrado. Mayor consumo energético.	Sakar, Balcik Canbolat, Karagunduz, & Keskinler, 2016
BPED	Procedimiento de separación de los iones de una disolución en presencia de un campo magnético empleando para ello unas membranas las cuales permiten de manera simultánea la formación de un ácido y una base (en función de la sal separada).	Alta eficiencia en soluciones concentradas. Generación de una base y un ácido de interés industrial.	Método poco usado a escala industrial. Fouling. Requerimiento de un pretratamiento. Ineficiente en soluciones con baja concentración.	Pisarska et al., 2017A Pisarska et al., 2017B Nowak, Jaroszek, & Turkowska, 2014 Yang, Hu, Cao, & Yang, 2003 Lu et al., 2017
Cristalización (MEEC)	Es una técnica de separación sólido-líquido, en la que el soluto se cristaliza a partir de la solución líquida y se convierte en una fase cristalina sólida pura por medio de un tratamiento térmico. Este consiste en un sistema de evaporadores en serie terminando en condensadores para cada etapa.	Ampliamente usado en la industria. Alta velocidad de procesamiento. No hay requerimiento de material suplementario. Permite una recuperación de sustancias de interés (la fase sólida).	Requerimiento de un calentador para la generación de vapor. Requerimiento energético alto. Sistema relativamente complejo.	Fernández-Torres, Randall, Melamu, & von Blottnitz, 2012
Cristalización (MVRC)	Es una técnica de separación sólido-líquido, en la que el soluto se cristaliza a partir de la solución líquida y se convierte en una fase cristalina sólida pura por medio de un tratamiento térmico. Este consiste en un sistema en el que el vapor es comprimido por un compresor para mejorar su entalpía y por ende la transferencia de calor.	Alta eficiencia termodinámica. Ahorro de energía. Configuración de equipos relativamente compactos. Permite una recuperación de sustancias de interés (la fase sólida)	Alto costo de capital. Alto consumo energético.	Lu et al., 2017
Cristalización (CdS)	Es una técnica de separación sólido-líquido, en la que el soluto se cristaliza a partir de la solución líquida y se convierte en una fase cristalina sólida pura por medio de sistemas de enfriamiento.	Sistema ampliamente usado en remoción de sales. De fácil operación. Permite una recuperación de sustancias de interés (la fase sólida)	Requerimiento de sistemas de enfriamiento. Alto costo de capital. Limitada capacidad de tratamiento.	Lu et al., 2017

Donde ED: Electrodialisis; BPED: electrodialisis bipolar; MEEC: Cristalización por evaporación multiefecto; MVRC: Cristalización mecánica de recompresión de vapor; CdS: Cristalización de solutos.

4. Objetivos

Objetivo general

Diseñar un proceso para la recuperación simultánea de Manganeseo, Zinc y Sulfatos disueltos en el agua residual procedente de la fabricación de un fungicida, que conduzca a su revalorización y/o reconstitución como una de las materias primas originalmente utilizadas.

Objetivos específicos

1. Analizar el balance de masas del proceso de tratamiento de agua residual producida por la fabricación del fungicida, así como la caracterización fisicoquímica de efluentes intermedios y finales.
2. Formular y desarrollar alternativas para la remoción, revalorización y/o reconstitución de Manganeseo, Zinc y Sulfatos procedentes del agua residual industrial del proceso de formulación del fungicida
3. Evaluar técnica, ambiental y económicamente las alternativas propuestas

5. Metodología

En la figura 6, se muestra el diagrama de flujo general de la metodología planteada para el desarrollo del presente proyecto.

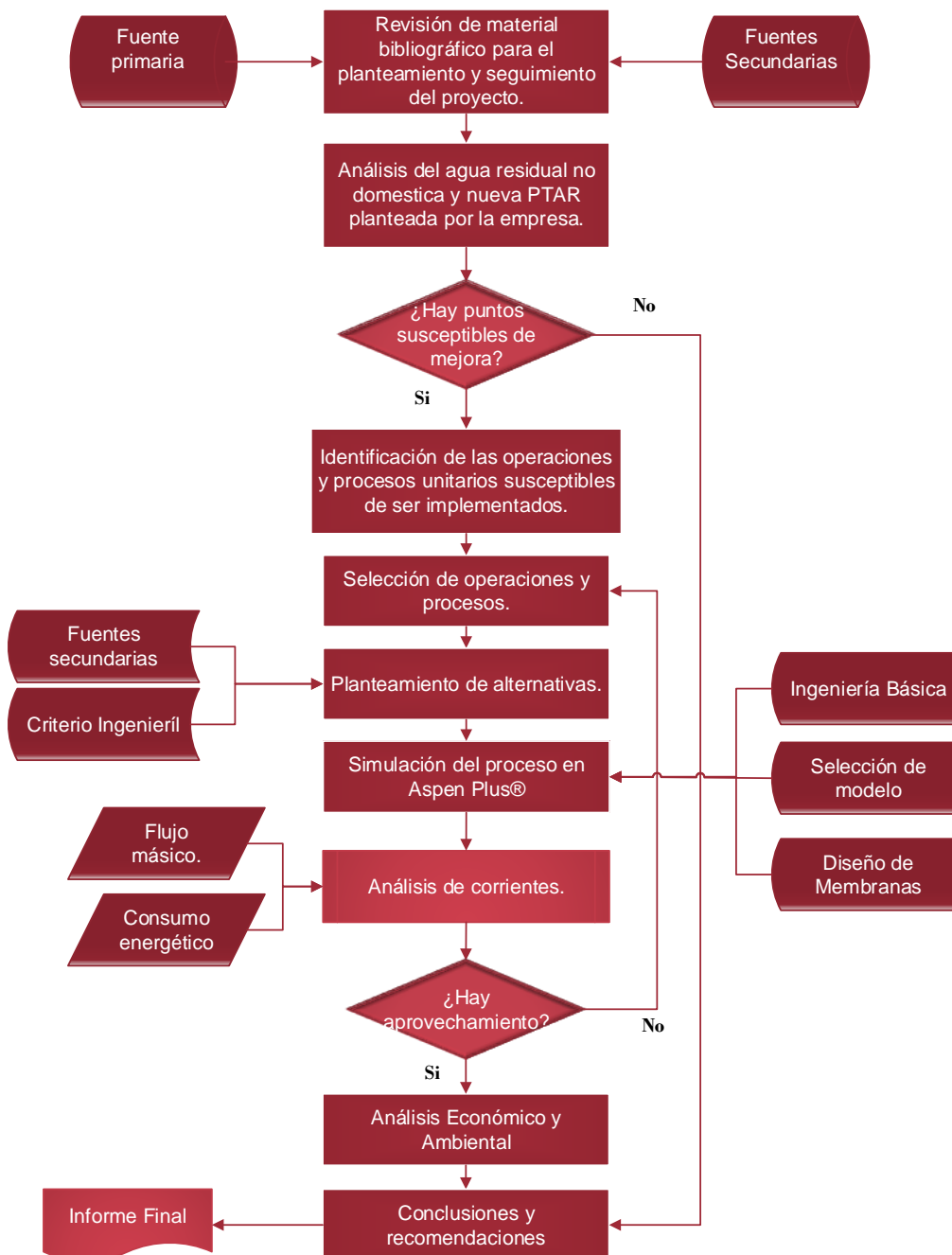


Figura 6. Metodología.

Objetivo 1: Analizar el balance de masas del proceso de tratamiento de agua residual producida por la fabricación del fungicida, así como la caracterización fisicoquímica de efluentes intermedios y finales.

El análisis se enfoca en las etapas 1 y 2 (figura 3), el cual corresponde a las etapas de remoción de Manganeso y Zinc.

Actividades:

- Revisión de informes técnicos reportados por parte de la empresa y visita a planta para reconocimiento de la problemática actual y los cambios planteados.
- Análisis de la naturaleza y composición del agua residual industriales.
- Cálculo del balance de masa con base a las proyecciones de informes para la nueva planta de tratamiento de aguas residuales industriales. Esto para la determinación del contenido en Manganeso y Zinc.
- Análisis de la nueva planta de tratamiento de aguas residuales industriales.

Objetivo 2: Formular y desarrollar alternativas para la remoción, revalorización y/o reconstitución de Manganeso, Zinc y Sulfatos procedentes del agua residual industrial del proceso de formulación del fungicida.

Se determinan las operaciones y/o procesos necesarios para la remoción y/o revalorización selectiva del sulfatos, manganeso y zinc de las aguas residuales. En función de esto se trazan las diferentes alternativas de revalorización y/o reconstitución. Dependiendo del estado del arte de las tecnologías involucradas en cada alternativa (desarrollo, escala de aplicación, entre otros) y en función de la naturaleza de la problemática específica, se seleccionará una de las alternativas para el desarrollo de esta. Dicho desarrollo hace referencia a simular el proceso de cada alternativa seleccionada utilizando Aspen Hysys®, Aspen Plus®, Winflows®. La selección del modelo termodinámico de la biblioteca de Aspen Plus®, se realizará en función de las características del agua residual y la naturaleza del proceso.

Actividades:

- Identificación de operaciones unitarias susceptibles a ser utilizados.
- Planteamiento de alternativas de recuperación y/o revalorización.
- Simulación de procesos en softwares especializados.

Objetivo 3: Evaluar técnica, ambiental y económicamente las alternativas propuestas.

Para la evaluación técnica se realiza un análisis de las corrientes del proceso de la alternativa desarrollada, tanto los flujos másicos como los posibles requerimientos energéticos. Para el análisis económico se prevé una estimación básica de los costos asociados al proceso planteado para ser comparados con los costos de la materia prima y disposición de lodos. El análisis ambiental consiste en la construcción de un indicador de la calidad de agua obtenida para una comparación de alternativas.

Actividades:

- Análisis de corrientes, estudio de los flujos másicos y los requerimientos energéticos.
- Estimación básica de costos.
- Construcción de indicador de calidad de agua.
- Análisis de costos y calidad de agua asociados a cada alternativa.

6. Resultados y Análisis

6.1 Agua residual.

A continuación, se presentan las cantidades y principales características del agua residual de carácter industrial reportados por la empresa antes de la entrada del sistema de filtrado de la actual planta de tratamiento de aguas residuales industriales, es decir, del tanque de aguas amarillas (figura 2), el cual corresponde a la mezcla del Licor madre y agua de lavado de gases (figura 1).

Tabla 2. Características de aguas amarillas (2012-2015).

Parámetro	Unidad	Menor Valor	Promedio	Mayor Valor
Caudal	m ³ /día	166,3	188,9	241,1
pH	-	6,48	6,70	6,89
DQO	mg/L O ₂	2608,0	3849,9	6780,0
DBO ₅	mg/L O ₂	66,67	421,16	1358,08
SS	mg/L	866,17	1647,58	2353,00
Grasas y aceites	mg/L	3,23	5,76	9,99
Fenoles	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.
Nitrógeno total (N)	mg/L	N.D.	45,67	369,60
Sulfatos (SO ₄ ²⁻)	mg/L	40227,84	63023,61	76750,61
Arsénico (As)	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.
Zinc (Zn)	mg/L	0,59	240,91	431,16
Cobre (Cu)	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.
Cromo (Cr)	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.
Mercurio (Hg)	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.
EBDC	mg/L	N.D.	N.D.	N.D.
Manganeso (Mn)	mg/L	1244,24	2145,78	3049,38
Sólidos disueltos	mg/L	32680	78555,32	128293,33
Fosfato	mg/L	N.D.	0,06	0,27

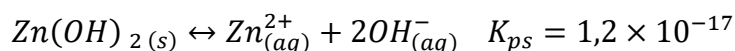
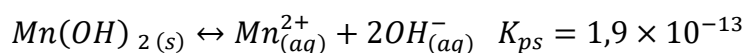
En donde DQO: Demanda química de oxígeno; DBO₅: Demanda biológica de oxígeno; SS: Sólidos suspendidos; EBDC: bis-ditiocarbamatos de etileno.

La tabla 2 corresponde a los valores más bajos, altos y medios para la operación de la planta entre los años 2012 y 2015. Se tiene entonces un agua residual de un carácter ligeramente ácido con un pH medio de 6,70. La relación DBO₅/DQO media es aproximadamente de 0,1, lo cual indica que se trata de un agua residual muy poco biodegradable característico de los efluentes industriales. Es por esto que se ve justificado

una oxidación avanzada que asista el tratamiento biológico en la nueva planta de tratamiento de aguas residuales industriales propuesto por la empresa (figura 3).

El contenido en sólidos es relativamente alto, este valor está en función del rendimiento en los sistemas de filtrado en el proceso de formulación del fungicida (filtración, secador por atomización y lavado de gases de la figura 1), el cual impide el paso del ingrediente activo junto con el agua residual. La presencia de sólidos en el agua residual se debe principalmente a la presencia del ingrediente activo y de compuestos intermedios o productos de reacciones colaterales (anexo 1).

Con respecto al contenido de Manganeseo y Zinc, teniendo en cuenta que las constantes de equilibrio para la precipitación de Hidróxido de Manganeseo y Zinc son relativamente bajos:



Por lo que teóricamente, los potenciales de hidrógeno para la precipitación del hidróxido manganeseo y zinc es de 8,4 - 8,5 y 8,5 - 8,6 aproximadamente (anexo 2). Sin embargo, en la realidad este valor varía en función de la presencia de otras especies químicas en la solución y las condiciones de la misma. De lo reportado por Mocellin et al. (2017) las tasas de precipitación del Mn y Zn se observaron a partir de un pH de 6 (aunque relativamente baja), con máximos en pH aproximado de 8 para Zn y 11 para Mn.

El contenido de sulfatos es alto, y corresponde al Sulfato de Sodio como un subproducto del proceso de formulación del fungicida (anexo 1), con un contenido medio de 63023,61 mg/L. Si bien el contenido en sulfatos puede ser tratado por medio de tratamiento biológico anaeróbico. Sin embargo, altas concentraciones de Sulfatos pueden inhibir la actividad biológica (M. V. Galiana-Aleixandre, Mendoza-Roca, & Bes-Piá, 2011; Sakar, Balcik Canbolat, Karagunduz, & Keskinler, 2016). Es por esto que es necesaria una etapa de acondicionamiento del agua residual haciendo uso del agua de condensadores (figura 3). El contenido en Nitrógeno, Fosfatos, grasas y aceites es significativamente bajo si se

les compara con el alto contenido en Sulfatos, Manganeseo y Zinc (figura 7). Con respecto a los demás elementos analizados reportadas en la tabla 1 no fueron detectados cantidades significativas durante el periodo de estudio.

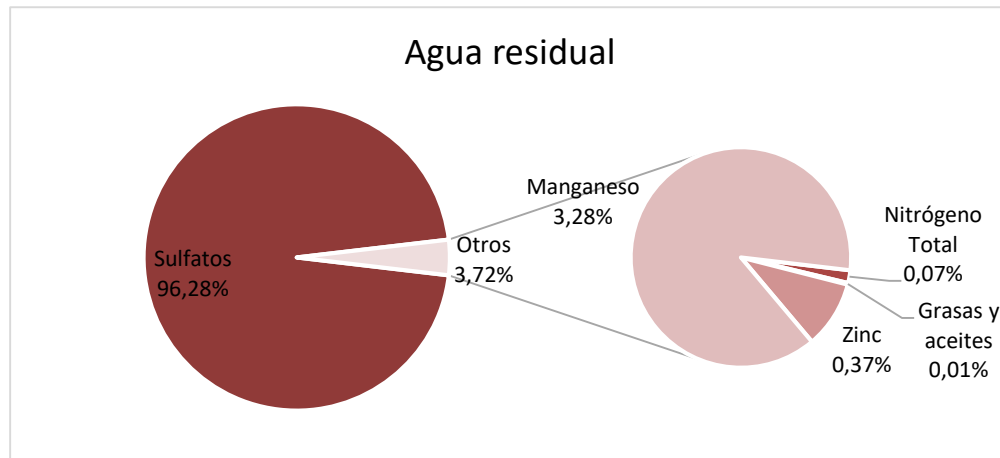


Figura 7. Composición de agua residual (no se considera sólidos suspendidos).

6.2 Nueva Planta de Tratamiento de Agua Residual Industrial propuesta por la empresa.

Para la nueva planta de tratamiento de aguas residuales industriales (PTARI) planteada por la empresa (figura 8) se tiene el siguiente balance de masa (cálculo en anexo 3):

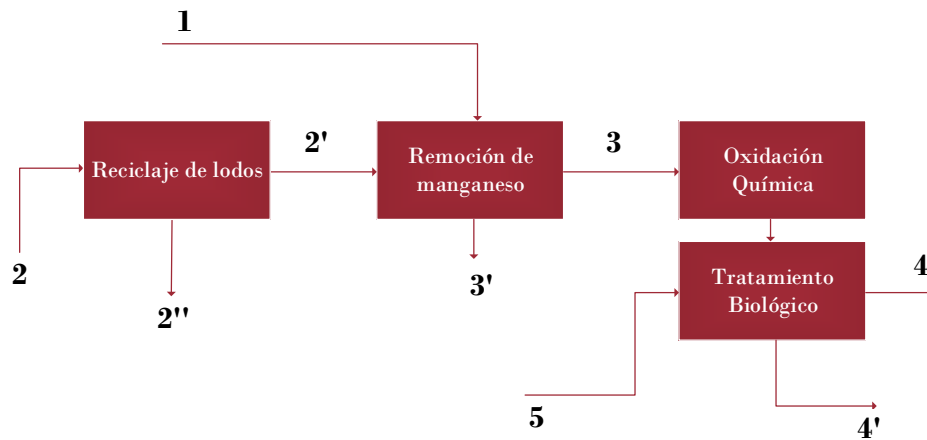


Figura 8. Diagrama de flujo para balance de masa para futura PTARI.

En donde 1 es el licor Madre; 2 el agua de la purga del lavado de gases; 2' es el agua remanente del proceso de reciclaje de lodos; 2'' el lodo de reciclaje; 3 el agua remanente del proceso de remoción de Manganese; 3' torta rica en Manganese; 4 el agua residual a ser vertida; 4' lodo de carácter biológico y 5 el agua de condensadores para el proceso de adaptación de la actividad microbiológica.

Tabla 3. Balance de masa para futura planta de tratamiento de aguas residuales industriales.

Parámetro	Unidad	1	2	1+2	2'	1+2'	3	4	R631
Caudal	m ³ /día	160	40	200	39,6	199,6	198	398	-
DQO	mg/L	3500	4500	3700	4500	3698	200-400	<100	<600
DBO ₅	mg/L	300	400	320	400	320	2500-3500	<300	<200
SS	mg/L	150	5000	1120	100	140	50-150	50-100	<200
	kg/día	24	200	240	4	27,94	10-30	10-20	-
Mn	mg/L	2000	400	1680	150	1633	<10	<2	-
	kg/día	320	16	336	5,94	325,95	<2	<0.02	-
Zn	mg/L	75	700	200	10	62	<2	<2	<3
	kg/día	12	28	40	0.38	12,38	<0,4	<0.02	-

En donde R631 corresponde a los umbrales máximos permitidos por el artículo 13 de la Resolución 631 de 2015 (Fabricación de plaguicidas y otros productos químicos de uso agropecuario).

La corriente 1+2 (hipotética para la nueva planta de tratamiento) corresponde a la corriente de aguas amarillas que se tiene en la actual planta de tratamiento, es decir, el conjunto de las aguas residuales derivadas de manera directa del proceso de formulación del fungicida. Esta presenta una carga contaminante media de Manganese y Zinc de 336 y 40 kg/día, respectivamente.

Con respecto a estos valores esperados de remoción por parte de la empresa se proyecta un porcentaje de remoción de Zinc a nivel global de cerca del 70% para la etapa denominada como “reciclaje de lodos” (etapa 1) (99% para el contenido del agua de la purga del lavado de gases). Y, del 99% del contenido total si se le agrega a este análisis la etapa “remoción de Manganese”. Por otro lado, en el caso de Manganese, se proyecta de igual forma llegar a un porcentaje de remoción de alrededor del 99% de la carga contaminante, ya sea que se realice el análisis sobre las corrientes 1+2 a 3 (incluyendo etapa 1 y 2) o 1+2' a 3 (solo etapa 2). Esto último es debido a que si bien parte del contenido de Manganese presente en la corriente 2 es removido junto al lodo de reciclado (disminución en carga contaminante de aproximadamente 10 kg/día), la carga contaminante del licor madre (corriente 1) es significativamente mayor (320 kg/día para corriente 1 y 16 kg/día corriente 2).

En síntesis, con la nueva planta de tratamiento de aguas residuales se proyecta una remoción de aproximadamente 39,6 kg/día de Zinc y 336 kg/día de Manganese, de los cuales solo se plantea la recuperación de cerca de 28 kg/día del Zinc, este último contenido en el lodo de reciclado (constituido principalmente por ingrediente activo y compuestos intermedios del proceso de formulación). Es aquí donde radica uno de los puntos en el planteamiento de la nueva planta de tratamiento que pueden ser mejorados, si bien se tiene como objetivo lograr a una mejora en calidad de agua con respecto a los límites de la legislación vigente en vertimiento líquidos, no existe un aprovechamiento real ya que ciertamente de momento se tiene planteado la disposición final del lodo extraído. De forma similar, para el contenido de Sulfatos (sustancia de mayor presencia en el agua residual) no se plantea una recuperación para aprovechamiento y/o revalorización.

6.3 Operaciones unitarias para la remoción de Mn^{2+} , Zn^{2+} y SO_4^{2-}

Entre el conjunto de técnicas para la remoción de Manganese y Zinc para aguas residuales industriales listados en la tabla 1 destacan las técnicas de precipitación, intercambio iónico, cristalización y recientemente los sistemas de tratamiento de

membrana. Sin embargo, la selección de una técnica a otra depende de la naturaleza, calidad y cantidad del agua residual a tratar.

La operación que resulta de mayor aplicación por su baja complejidad y altos porcentajes de recuperación es la precipitación en forma de metales de Hidróxidos. El hecho de que sea una operación utilizada de manera muy amplia en la industria implica que sea una tecnología que implica unos costos de capital y operaciones menores al resto de tecnologías. Es por estas razones que esta es la técnica seleccionada para la nueva PTARI planteada por la organización.

El caso de la precipitación de Carbonatos puede presentar como principal problemática la formación de un precipitado de Carbonato de Calcio el cual afectaría la calidad de la torta recuperada en caso de que se busque su reaprovechamiento, además de afectar los rendimientos de remoción de Mn y Zn. Con respecto a la precipitación oxidativa, esta ofrece una precipitación mucho más selectiva, lo cual implica un mayor potencial en revalorización y/o reaprovechamiento de la torta recuperada, el problema radica en los altos costos de operación debido a los agentes oxidantes requeridos. Con respecto a la precipitación de sulfatos, no está planteado por la empresa la remoción de ésta especie por medio de precipitación. En principio este último se podría recuperar con Calcio o Bario obteniéndose porcentajes de recuperación entre el 60 al 99%, además que se obtiene un lodo con un aceptable contenido de impurezas que permitiría su reúso (Benatti, Tavares, & Lenzi, 2009).

Las operaciones de coagulación/floculación y flotación, más que ser operaciones para remociones de metales, asisten otras operaciones para la recuperación de estos elementos. No obstante, esto acarrea mayores costos de operación y capital. Para el caso de los sistemas de intercambio iónico no implica la generación de un lodo y, para el caso particular del Mn es el sistema con la mayor eficiencia económica y energética. Pese a esto, resulta mucho más complejo la reutilización de Mn recuperado.

Las operaciones electroquímicas para la producción de coagulante in-situ por otro lado no serán considerados para la elaboración de las alternativas del presente proyecto por sus altos costos de capital y consumos energéticos los cuales limitan su aplicación a nivel industrial. El caso particular del BPED, el cual es considerado como otro proceso electroquímico que implica membranas bipolares y que cuya aplicación en la industria también es limitada, tiene un enorme potencial de desarrollo por la naturaleza del agua residual y la formación de Ácido Sulfúrico e Hidróxido de sodio. Sin embargo, las membranas bipolares pueden presentar problemas de operatividad debido a la presencia de iones metálicos. Limitación que no suele tener la EED.

Para las otras operaciones con membranas (NF, RO, ED) son procesos muy eficientes, y aunque su implementación en la industria aún no es muy elevada debido a los costos que implica el cambio tecnológico, tienen la capacidad de tratar las aguas residuales de manera mucho más eficiente. El caso particular de la NF tiene como ventaja un menor requerimiento de presión (Comparado con RO) y no se requiere mayores costos energéticos (Comparado con ED para la formación del campo electromagnético). Además, que ofrece la posibilidad de separar el contenido de sulfatos de manera selectiva del agua residual.

Por último, las operaciones de Cristalización a pesar de ser ampliamente usados en la industria para la recuperación de sustancias de interés, tienen un alto consumo energético, por lo que su aplicación está en función del valor de la sal recuperada.

6.4 Alternativa 1 (configuración 1)

Para la alternativa 1 (configuración 2) se proponen las siguientes operaciones y procesos unitarios:

1. Una primera etapa para la remoción de sólidos suspendidos.
2. Una precipitación química selectiva con Hidróxido de Sodio (50% en peso), esta consiste en dos etapas de precipitación alcanzando diferentes niveles de pH. Como resultado de las operaciones de precipitación se obtendrían un par de

corrientes de sobrenadantes (una pasando a la siguiente etapa de precipitación y la última a la etapa de oxidación de la nueva PTARI planteada por la empresa).

3. Por último, se plantea el tratamiento del lodo (precipitado) con Ácido Sulfúrico para la producción de Sulfato de Manganeso y Zinc en función de lodo en cuestión.

* No se plantea la recuperación de Sulfatos.

El mencionado proceso se puede observar en el siguiente diagrama de bloques (figura 9) y en el PFD del Anexo 7:

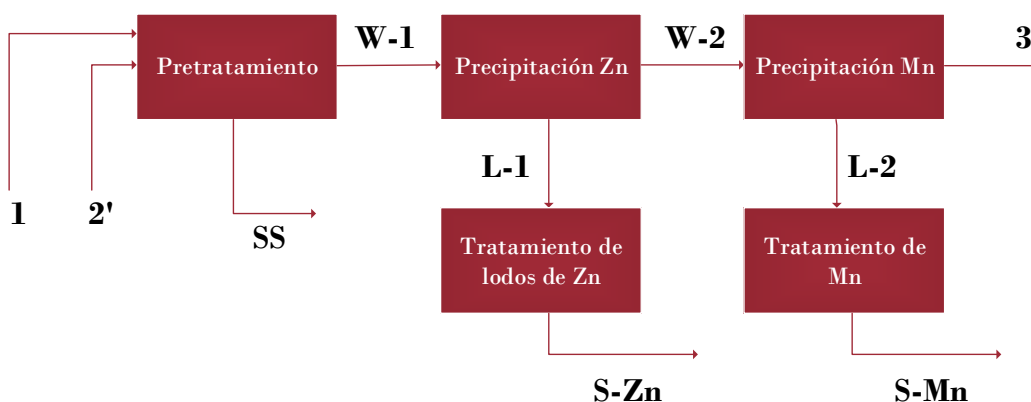


Figura 9. Diagrama de flujo para alternativa 1 (Configuración 1).

En donde 1 y 2' corresponden a las corrientes de purga madre y el sobrenadante de reciclaje de lodos (figura 1 y 8); SS a los sólidos suspendidos presentes en el agua residual; W-1 es el agua residual 1+2' sin sólidos suspendidos, L-1 es el lodo rico en Zn(OH)_2 ; W-2 es sobrenadante del primer proceso de precipitación; L-2 es el lodo rico en Mn(OH)_2 ; 3 es el sobrenadante del segundo proceso de precipitación (equivalente a la corriente 3 en PTARi, figura 8); S-Zn y S-Mn son las soluciones de ZnSO_4 y MnSO_4 , respectivamente.

Esta primera etapa (pretratamiento) consiste en un proceso de filtrado, el objetivo es remover el contenido de sólidos suspendidos de las corrientes 1 y 2' (27.94 kg/día), esto con la finalidad de garantizar un mínimo contenido de impurezas en la posterior operación de precipitación de los metales en forma de hidróxidos.

La información correspondiente a la corriente 1+2' fue analizada mediante el Software Aspen Plus®. Para la simulación se llevó a cabo una modelación de la química electrolítica de dicha corriente, en función de las condiciones del proceso de precipitación se hizo uso del modelo termodinámico ELECNRTL. Este es un modelo bastante riguroso el cual permite definir todas las especies moleculares disociadas parcial o completamente en forma de iones en el agua, además que permite la modelación de los sistemas acuosos ácido-bases y la formación de sales de una manera no ideal (a diferencia de los cálculos planteados en anexo 2). En el Anexo 4 se presentan más detalles del modelo termodinámico utilizado.

Como ya se mencionó, no se tiene una certeza clara de la naturaleza de los sólidos suspendidos (no se presentó en los informes por la empresa). Sin embargo, en función del análisis realizado del proceso de formulación del fungicida (Anexo 1), es de prever que el mayor contenido de estos corresponde a EBDC derivados del mencionado proceso. Estos corresponden en concreto al Maneb y al Mancozeb, estos se definieron en la simulación como compuestos sólidos, inertes e insolubles en agua. Si bien ambos EBDC pueden llegar a descomponerse, esto no se tuvo en cuenta en la simulación debido a que se desconoce la naturaleza química de la misma.

Se definieron entonces dos componentes “user defined”, del tipo sólido con pesos moleculares 265.31 g/mol (MANEB) y 541.01 g/mol (MANCOZEB). Debido a que se desconoce la granulometría de estos EBDC, estos se definieron en la subclase CISOLID (Sólido inerte sin información del tamaño de partícula). Además, que se agregó el agua (H₂O) como “Moisture Component”, esto para simular las pérdidas de agua en el proceso de filtrado. Se hizo uso de la herramienta de “Molecule Drawing” de Aspen Plus® para ingresar la estructura molecular de ambos EBDC en la simulación (figura 10).

Debido a que se trata de una corriente sin información del tamaño de partícula (PSD), se hizo uso de un bloque o modelo SSplit (Filter1) para hacer una simulación no rigurosa de un filtro rotatorio para la separación del Maneb y Mancozeb (figura 11).

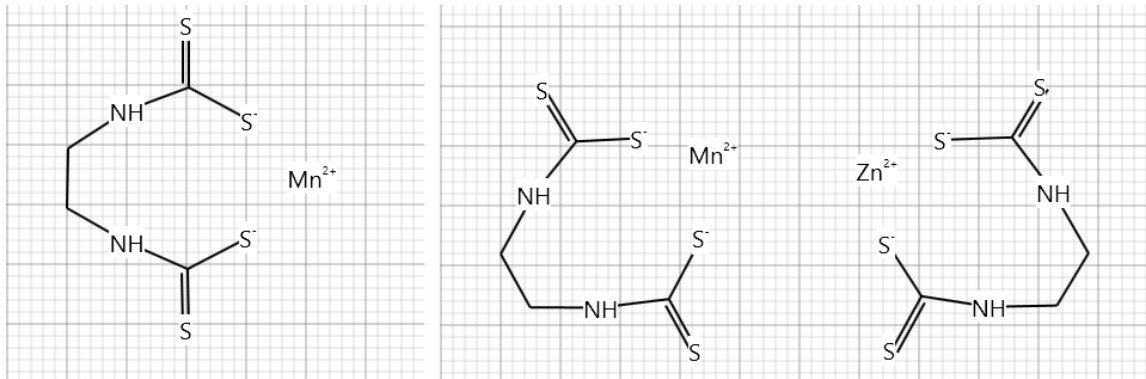


Figura 10. Estructura del Maneb (Izquierda) y Mancozeb (Derecha) ingresados en la herramienta “Molecule Drawing” de Aspen Plus®.

La corriente 1 se definió de la clase MIXCISLD, es decir, que contienen dos subclases para la simulación (CISOLID y MIXED). En donde la subclase CISOLID corresponde a la previamente explicada. Para el caso de MIXED corresponde a la subclase que contiene toda la fase líquida y gaseosa con la posibilidad de contener sólidos.

La simulación de la corriente 1 para esta subclase se llevó a cabo con una aproximación de los componentes reales (True component approach), es decir, que como resultado de la química de la solución no se presentan las especies como componentes moleculares aparentes ($NaOH$, $Mn(OH)_2$, etc) sino como especies reales presentes en la fase líquida (Na^+ , OH^- , Mn^{2+} , $MnOH^+$, $Mn(OH)^{3-}$, $Mn(OH)_2(s)$, etc). El conjunto de las especies participantes se presenta en el Anexo 5. El bloque FLTR-01 se configuró con un rendimiento de 1 para la separación de ambas subclases (CISOLID y MIXED), el motivo principal de esta decisión es debido a la ausencia de algunos datos experimentales del Maneb y el Mancozeb. Estos al no encontrarse en la base de datos de Aspen Plus®, es necesario alimentar con ciertos parámetros para la correcta simulación de los balances de masa y energía que se realizan en las siguientes operaciones planteadas para esta alternativa. Específicamente se trata de los parámetros VSPOLY (Volumen molar de un componente sólido puro) y CPSPO-01 (Capacidad calorífica de un componente sólido puro).

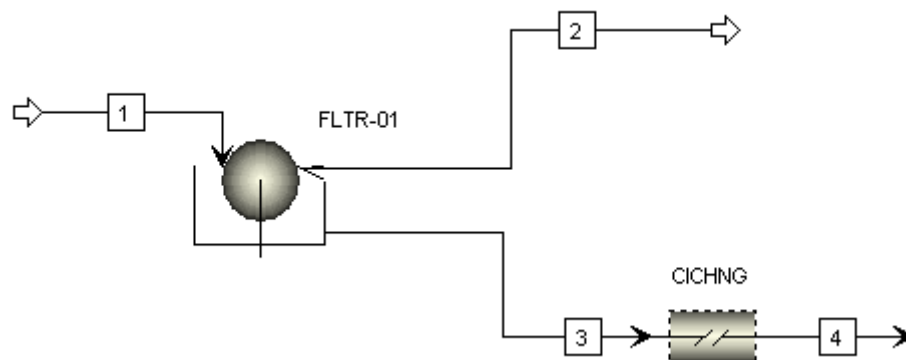


Figura 11. Simulación de etapa de pretratamiento (Filtro + intercambiador de clase de corriente) alternativa 1 (configuración 1).

El bloque CICHNG se trata de un manipulador del Aspen Plus®, cuya función consiste en la de cambiar la clase de la corriente 3 a 4 de MIXCISLD a CONVEN. Esto es debido a que se está retirando la subclase CISOLID del sistema y se pasa a trabajar solo con la subclase MIXED. No debe confundirse el bloque CICHNG como una unidad real de operación. Para el proceso de precipitación, las reacciones con las cuales se alimentó el modelo son de tres tipos: Equilibrio, Disociación y precipitación de sales, el planteamiento de estas se presenta en el Anexo 6. Las tasas de precipitación del Mn y Zn obtenidas presentan un comportamiento similar a los valores experimentales reportados por Mocellin et al., 2017 (figura 5), en el que se tiene una disminución en las tasas de precipitación del Zn a partir de un pH de 11 en el que se obtiene la máxima tasa (79,00%), teniendo una mayor pendiente a partir de un pH de 11.5 y llegando a 0 a un pH de 12,5. Para el caso del Mn, se observa una disminución en su tasa poco significativa a partir del pH de 11.1 en el que se reporta su mayor tasa de precipitación (99,87%). Sin embargo, tanto el Zn como el Mn precipitan a un mayor pH, entre 7,5 a 8 y 8.7 a 8.9 respectivamente (figura 12). Además, que no se logró tasas de precipitación próximas al 100% para el Zn(OH)_2 , es posible que esto se deba a interferencias por parte del alto contenido de Mn(OH)_2 presente en el agua residual. Para confirmar esta hipótesis se realizó una simulación en paralelo en el que se recalculó las composiciones molares de todos los compuestos presentes en el agua residual, exceptuando la del Mn(OH)_2 , como

resultado de esta simulación se podría confirmar la mencionada interferencia en el sistema ya que se alcanzó tasas de hasta 99.9% a pH de alrededor de 10.

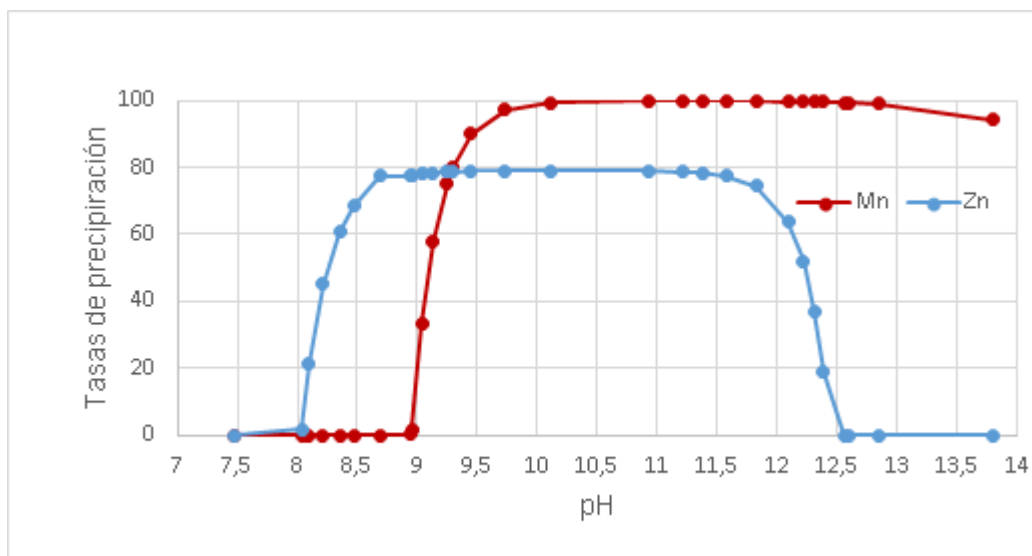


Figura 12. Tasas de sedimentación de Zn(OH)_2 y Mn(OH)_2 obtenidas con el modelo termodinámico ELECNRTL.

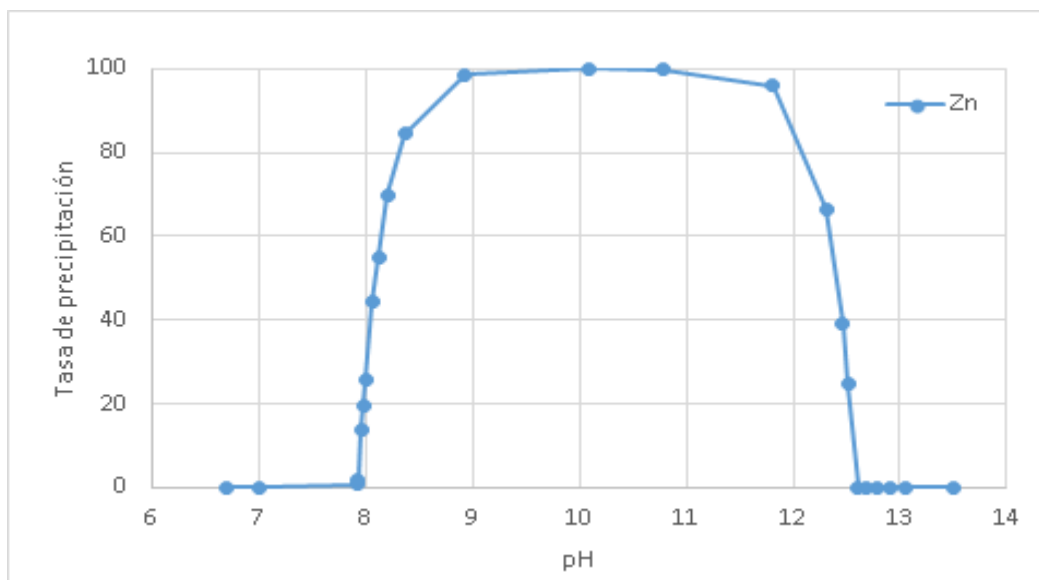


Figura 13. Tasas de sedimentación de Zn(OH)_2 de una solución hipotética sin contenido de Mn(OH)_2 obtenidas con el modelo termodinámico ELECNRTL.

Para simular el proceso de un precipitador se requirió el uso de dos bloques o modelos para cada metal (ver figura 14). Un primer modelo que consiste en un reactor del tipo

RGibss (RCTR-01 y RCTR-02), este realiza los cálculos de equilibrio de fase y equilibrio químico mediante la técnica de minimización de la energía libre de Gibbs. Para este bloque se le asignó como condiciones de operación 1 bar de presión sin servicios energéticos (calentamiento o enfriamiento). Debido a que a partir de este punto los únicos sólidos en el sistema son solo sales producto de los sistemas expertos electrolíticos de Aspen Plus®, no se requiere una subclase para la simulación de estos sólidos.

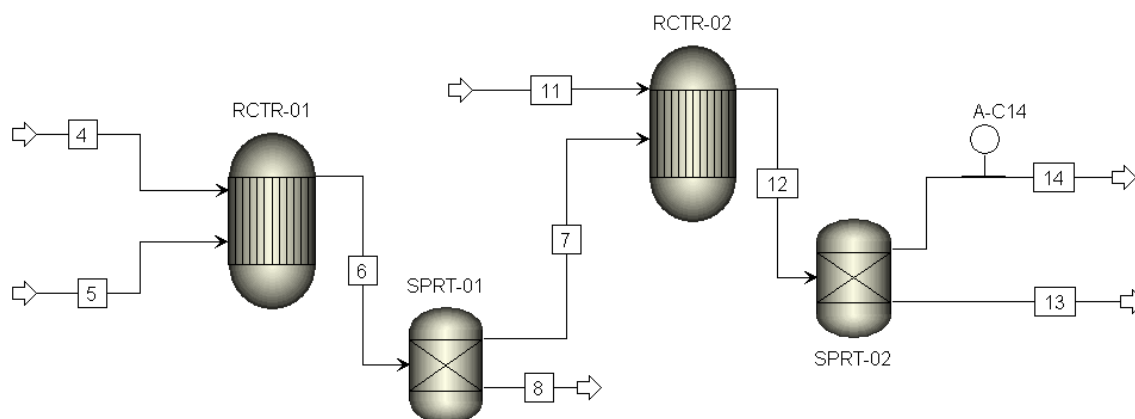


Figura 14. Simulación de etapas de precipitación alternativa 1 (configuración 1).

Para el RCTR-01 se requiere de una corriente de NaOH (5) de 1.4 Kg/h para alcanzar un pH de cerca de 8.9, es en estos potenciales de hidrógenos en los que se reportan las mayores tasas de precipitación del Zn (alrededor del 80%) sin que el Mn precipite (figura 12). Como resultado de esta operación se tiene una corriente de 8316,9 kg/h (6), de la que la fracción sólida corresponde a menos del 1% (0.81 kg/h de $\text{Zn}(\text{OH})_2$).

El segundo modelo o bloque (SPRT-01) consiste en un separador del tipo SEP, en este se presume una separación completa de las sales junto con las cantidades de aguas requeridas para que en los procesos siguientes se alcancen soluciones de Sulfatos de Manganeso y Zinc con un rango de entre el 22 al 24%, que corresponde al rango requerido para el proceso de formulación del fungicida. Esta fracción del líquido que componen el lodo fue de aproximadamente 0.05%. De esto se tienen dos corrientes, el sobrenadante (7) de 8311.97 kg/h que pasa a la siguiente etapa de precipitación en RCTR-02 y un lodo (8) de 4.92 kg/h compuesto por 0.81kg/h de precipitado de Zinc, 3.73 Kg/h de agua y trazas de las demás especies químicas presentes en la fase líquida.

Las composiciones molares, máscas y otras propiedades físicas de cada corriente se presentan en el Anexo 8.

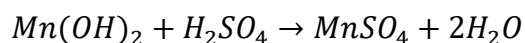
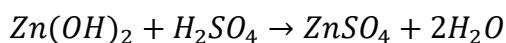
En el caso del RCTR-02, el requerimiento de NaOH (11) fue mucho mayor, es necesario suministrar 55 kg/h de Soda para alcanzar un pH de cerca de 10.1, punto en el que se alcanza la mayor tasa de precipitación de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ sin que esto requiera un mayor consumo de soda para este fin (figura 12). Debido a que en RCTR-01 se alcanzó la precipitación de tan solo el 80%, en la corriente 12 se presenta una traza de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, aproximadamente 0.016 kg/h de $\text{Zn}(\text{OH})_2$.

Por último, en esta fase de precipitación se tiene un segundo separador (SPRT-02) del tipo SEP, que al igual que en SPRT-01 con fines prácticos se asume que todas las sales precipitadas son retiradas con cerca del 2% de la fase líquida de la corriente 12. Es de aclarar que en la práctica las operaciones simuladas en los reactores (RCTR-01 y RCTR-02) y los separadores (SPRT-01 y SPRT-02) se realiza en el mismo equipo, es decir, que en campo se tendría solo dos equipos como se tiene planteado en el diagrama de bloques (figura 9), precipitación Zn conformado por RCTR-01 y SPRT-01 y precipitación Mn por RCTR-02 Y SPRT-02. Con respecto al bloque A-C14, no corresponde a otro equipo u operación, este es una herramienta de ASPEN PLUS® para el análisis de corrientes, esto para determinar el flujo de componentes con una aproximación aparente, concentraciones, entre otros parámetros. Se tendría entonces una corriente (14 y equivalente a 3 en figura 8) con una concentración de casi 0.006 mg/l de Zinc (máximo 2 según legislación colombiana) y 12.6 mg/l de Mn (sin tope máximo) siempre que se logre la remoción del precipitado que pasarían a los procesos de oxidación avanzadas y tratamiento biológico.

Para el proceso del tratamiento de los lodos recuperados ricos en $\text{Zn}(\text{OH})_2$ y $\text{Mn}(\text{OH})_2$, se plantea un bloque RGibbs para cada uno de los lodos (corrientes 8 y 13), estos corresponden a RCTR-03 y RCTR-04 (figura 15). Las condiciones de operación se establecieron en una presión de 1 bar y a una temperatura de 30°C. Para alcanzar estas condiciones de operación es necesario servicios de enfriamiento, para esto se realizó un

balance de energía con las entalpías de las corrientes participantes (anexo 9), se tiene entonces como requerimientos: -0,0015 Gcal/h (Q1) y -0,0139 Gcal/h (Q2). No se tiene mucha certeza de si altas temperaturas afectan el proceso de formulación de Mancozeb, por lo que se optó por 30°C en caso de que las soluciones de Sulfato de Manganeso y Zinc puedan ser recirculados al proceso de producción.

Con respecto a las relaciones de la fase líquida mencionadas en los separadores (SPRT-01 y SPRT-02), el cálculo presume las siguientes reacciones:



De dicho cálculo se busca una relación de tal forma que el flujo másico aparente de los sulfatos en las corrientes 10 y 16 se encuentren entre el 22 al 24%. Es necesario aclarar que estas ecuaciones no fueron alimentadas en RCTR-03 y RCTR-04, al tratarse de modelos RGibbs.

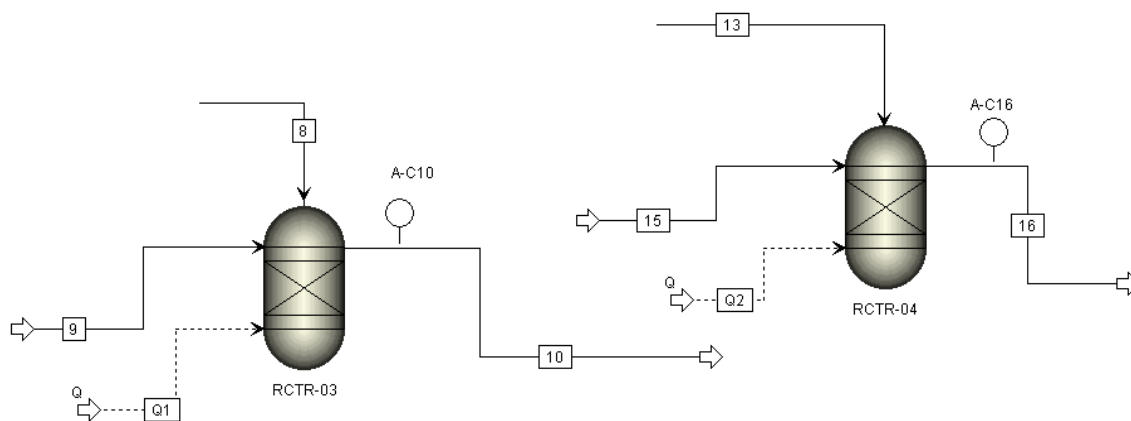


Figura 15. Simulación de etapas de tratamiento de lodos alternativa 1 (configuración 1).

Para la determinación del flujo de cada Sulfato (flujo másico como componente aparente), se evaluó en función de las cantidades estequiométricas de ácido alimentadas al RCTR-03 (Ver figura 16).

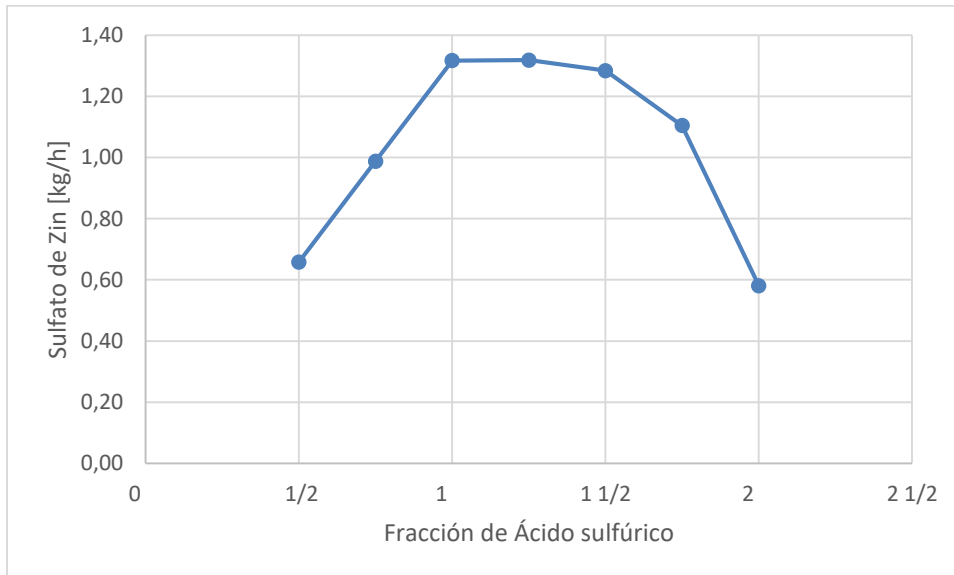


Figura 16. Flujo másico aparente de sulfato de Zinc en función de la cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico.

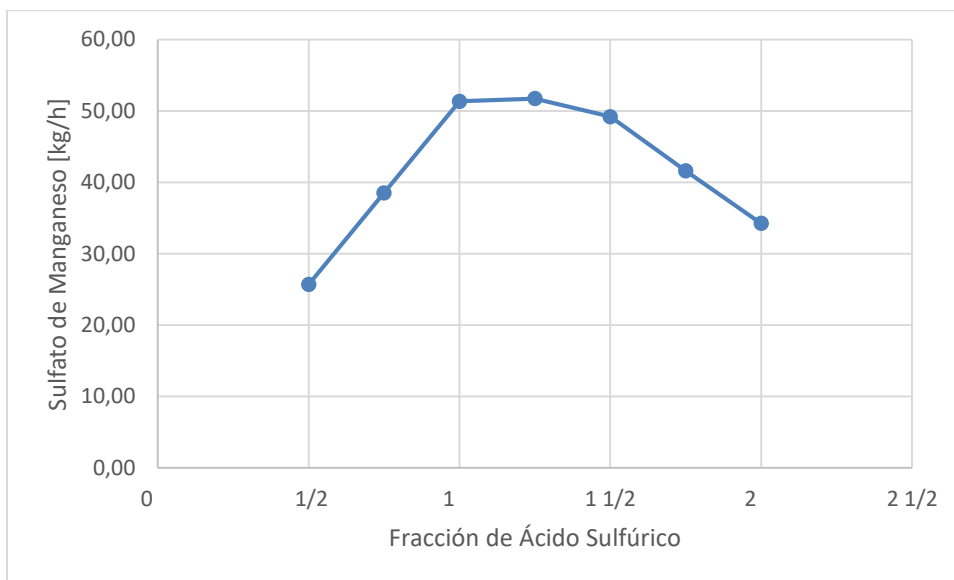


Figura 17. Flujo másico aparente de sulfato de Manganeso en función de la cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico.

Las cantidades obtenidas más altas de Sulfato de Zinc se obtuvieron en el rango de 1 a 1.5 veces la cantidad estequiométrica de ácido sulfúrico. Se plantea entonces el flujo de la corriente 9 en función de la equimolaridad. Pero el caso del Sulfato de Manganeso en RCTR-04 (figura 17), se obtuvo un comportamiento similar al caso anterior, en el que

también se seleccionó la equimolaridad como base para determinar el flujo requerido de la corriente 15. Sin embargo, las selecciones de las cantidades de ácido también deberían tener en cuenta el pH resultante de cada corriente para no afectar el proceso productivo del fungicida, sin embargo, como ya se mencionó no se tiene certeza de las condiciones del proceso de formulación. A continuación, se presenta los flujos máscicos aparentes y porcentajes de Sulfato de Manganeso, Zinc e impurezas:

Tabla 4. Soluciones productos alternativa (configuración 1).

	10	16
Q [m ³ /h]	0,0040	0,1546
m [kg/h]	5,6457	215,12
Impurezas	0,3666	15,10
%	6,49%	7,02%
ZnSO ₄	1,3168	0,0003
%	23,32%	0,0001%
MnSO ₄	0,0257	51,37
%	0,46%	23,88%

A causa de que el contenido de Zinc presente en el agua residual es bastante bajo, se tiene como consecuencia un bajo flujo de Sulfato de Zinc. La viabilidad de recuperación de esta corriente se analizará en análisis económico.

6.5 Alternativa 1 (configuración 2)

Para la alternativa 1 (configuración 2) se proponen las siguientes operaciones y procesos unitarios:

1. Una primera etapa para la remoción de sólidos suspendidos.
2. Una precipitación química con Hidróxido de Sodio (50% en peso), esta consiste en una única etapa de precipitación alcanzando el de pH necesario para alcanzar las tasas de precipitación más altas de Mn(OH)₂. Como resultado de esta operación de precipitación se obtendrían una única corriente de sobrenadante (pasando a la etapa de oxidación de la nueva PTARI planteada por la empresa).
3. Por último, se plantea el tratamiento del lodo (precipitado) con Ácido Sulfúrico para la producción de Sulfato de Manganeso.

* No se plantea la recuperación de sulfatos.

El mencionado proceso se puede observar en el siguiente diagrama de bloques (figura 18) y en el PFD del Anexo 10:

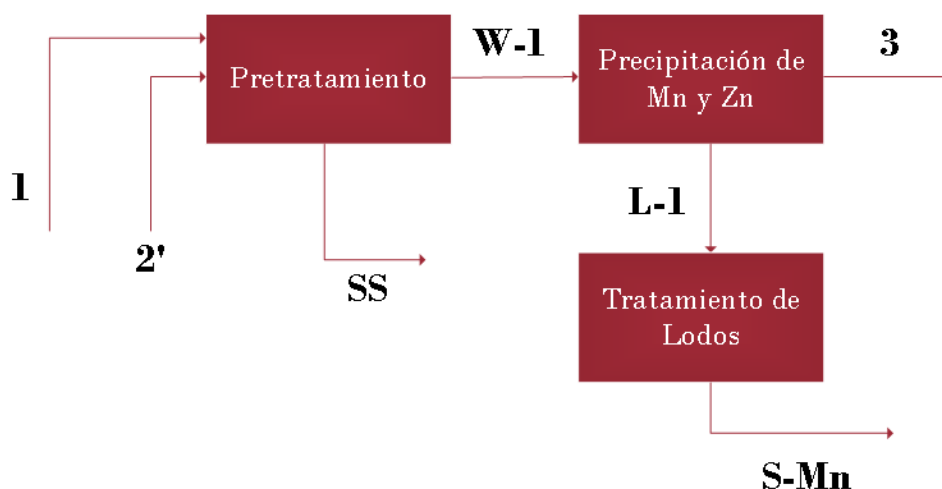


Figura 18. Diagrama de flujo para alternativa 1 (Configuración 2).

El planteamiento para el pretratamiento consiste al mismo ya presentado en la alternativa 1 (configuración 1), en donde la idea es la remoción de los sólidos suspendidos para garantizar un mínimo contenido en impurezas en el proceso de precipitación.

A raíz del bajo contenido en Zinc, se plantea esta configuración en el cual se busca la precipitación simultánea del $\text{Mn}(\text{OH})_2$ y $\text{Zn}(\text{OH})_2$, para esto se tiene un requerimiento de 56.5 kg/h de soda (comparable con el requerimiento en RCTR-02 en alternativa 1, configuración 1). El planteamiento para este proceso (figura 18) se realizó con los mismos bloques trabajado en la simulación de la alternativa 1 (configuración 1). RCTR-01 trabaja a 1 bar de presión y sin servicios energéticos. Como resultado de esto operación se tiene una corriente (6) con aproximadamente 30.5 kg/h de $\text{Mn}(\text{OH})_2$ y 0.83 kg/h de $\text{Zn}(\text{OH})_2$. El planteamiento de SPRT-01 se llevó a cabo siguiendo el mismo procedimiento al ya planteado en la alternativa anterior, la relación de la fase líquida corresponde a 0.0185 (alrededor de 155 kg/h).

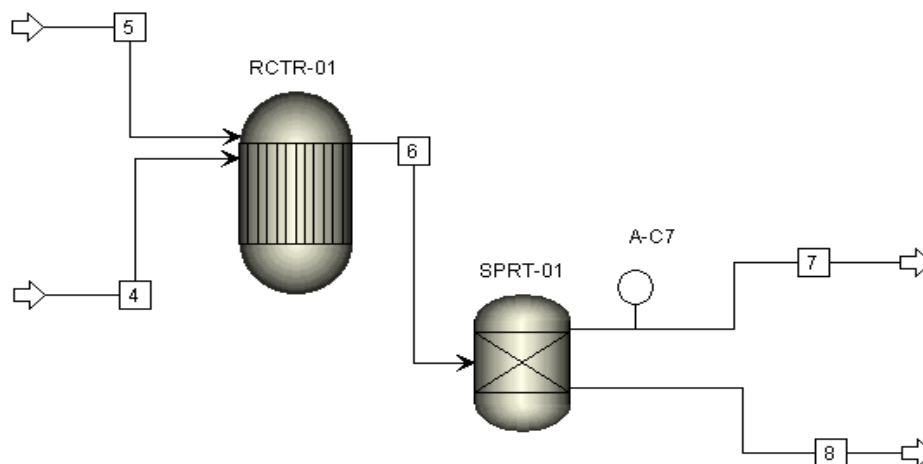


Figura 19. Simulación de etapas de precipitación alternativa 1 (configuración 2).

Para el tratamiento del lodo, el requerimiento de Ácido Sulfúrico presentó el mismo comportamiento reportado en RCTR-04 de la anterior alternativa (ver figura 17), por lo que esta corriente se fijó en aproximadamente 33 (equimolar con respecto a las sales precipitadas).

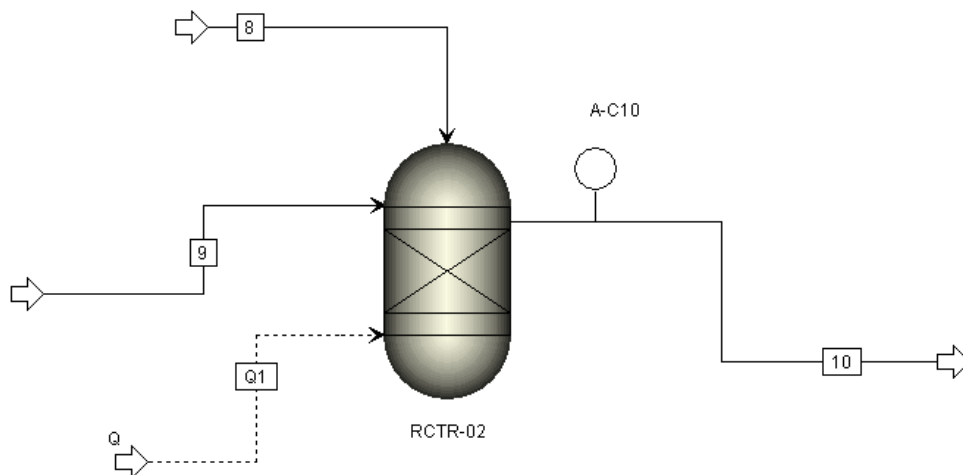


Figura 20. Simulación de etapas de tratamiento de lodos alternativa 1 (configuración 2).

El cálculo para el requerimiento energético (Q1) del sistema se llevó a cabo con la misma metodología planteada en 9, dicho requerimiento es de aproximadamente -0,013931 Gcal/h. Como resultado de esta operación se tiene una solución de sulfato de manganeso con un nivel de pureza similar al obtenido en la alternativa 1 (configuración 1), por lo que se puede decir que el precipitado del $\text{Zn}(\text{OH})_2$ no afecta de manera significativa la calidad

de la solución de Sulfato de Manganeso obtenida. Teniendo en consideración la anterior afirmación y que la corriente de Sulfato de Zinc de la alternativa 1 (configuración 1) es relativamente baja, las alternativas 2 y 3 se basaran en la alternativa 1 (configuración 2). Sin embargo, la viabilidad entre recuperar o no el contenido de Zinc en el agua residual se analizará en el análisis económico. A continuación, se presentan los flujos másicos aparentes de la corriente producto de esta alternativa:

Tabla 5. Soluciones productos alternativa (configuración 2).

	10
Q [m ³ /h]	216,14
m [kg/h]	0,1550
Impurezas	16,07
%	7,44%
MnSO ₄	51,3216
%	23,75%

6.6 Alternativa 1 (Configuración 3)

La alternativa 1 (configuración 3) tiene el mismo planteamiento y operaciones que la planteada en la alternativa 1 (configuración 2), es decir que se tiene una etapa de pretratamiento, una única etapa de precipitación y por último una etapa de tratamiento de lodos (ver figura 17). La diferencia de esta alternativa radica en que en el proceso de precipitación se busca un pH en el que se logre la mayor tasa de precipitación de Mn(OH)₂ pero que el Zn(OH)₂ permanezca remanente en la fase líquida. Este pH corresponde a 12.6 (ver figura 12), esto implica un mayor requerimiento de soda para este fin en comparación de las alternativas previamente presentadas, alrededor de 150 kg/h de Soda Cáustica. Esta alternativa es descartada porque en los próximos análisis por un requerimiento excesivo de Soda sin que contribuya a un aumento significativo en la calidad de la solución de Sulfato de Manganeso. Asimismo, sin la remoción del Zn, la concentración de sobrenadante es de casi 128 mg/l. Si bien dicha concentración podría bajar en los procesos de oxidación avanzada y el tratamiento biológico, estos no fueron diseñado para estos niveles de concentración por lo que es de esperarse que no se cumpla

con el umbral mínimo aceptable en el artículo 13 de la Resolución 631 de 2015 (Fabricación de plaguicidas y otros productos químicos de uso agropecuario).

6.7 Alternativa 2

Para la alternativa 2 se proponen las siguientes operaciones y procesos unitarios:

1. Una primera etapa para la remoción de sólidos suspendidos.
2. Una precipitación química selectiva con Hidróxido de Sodio (50% en peso), esta consiste en dos etapas de precipitación alcanzando diferentes niveles de pH. Como resultado de las operaciones de precipitación se obtendrían un par de corrientes de sobrenadantes (una pasando a la siguiente etapa de precipitación y la última a la etapa de oxidación de la nueva PTARI planteada por la empresa).
3. Un proceso de Nanofiltración para el tratamiento del efluente del proceso de precipitación.
4. Tratamiento del lodo (precipitado) con un porcentaje del concentrado de la NF y Ácido Sulfúrico para la producción de Sulfato de Manganeso y Zinc en función de lodo en cuestión.

El mencionado proceso se puede observar en el siguiente diagrama de bloques (figura 21) y en el PFD del Anexo 12.

El planteamiento de esta alternativa se realizó sobre la alternativa 1 (configuración 2), es decir, que la configuración de esta alternativa se realizó sobre la mencionada simulación, excepto que en este caso se recurre a un sistema de filtrado (FLTR-02) para los lodos (0.98 de recuperación de sólidos) teniéndose como resultado una torta de aproximadamente 40% en peso de agua. Es por este motivo que se va obviar el desarrollo de los pasos 2 y 3 de esta alternativa.

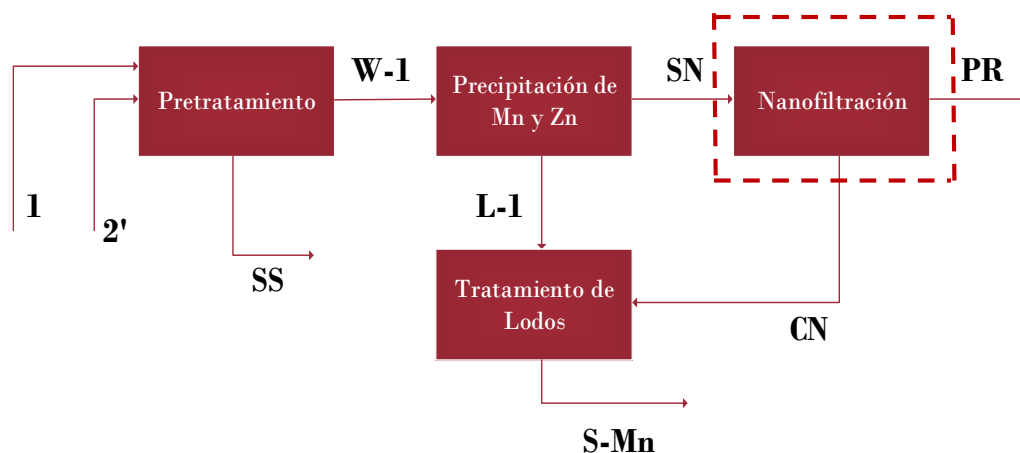


Figura 21. Diagrama de flujo para alternativa 2.

En donde 1 y 2' corresponden a las corrientes de purga madre y el sobrenadante de reciclaje de lodos (ver figura 1 y 8); SS a los sólidos suspendidos presentes en el agua residual; W-1 es el agua residual 1+2' sin sólidos suspendidos, L-1 es el lodo rico en $\text{Mn}(\text{OH})_2$; PR es el permeado de la Nanofiltración (equivalente a la corriente 3 en PTARI, figura 8); CN es el concentrado de la Nanofiltración; S-Mn es la solución de MnSO_4 .

El diseño del proceso de Nanofiltración se presenta en el Anexo 13. El rendimiento planteado para esta operación se planteó en 50%, la justificación de este valor está en función de la naturaleza del agua y la experiencia de expertos en tecnología de membranas. Idealmente se desearía una recuperación mucho mayor a la planteada, esto con el fin de aumentar el volumen del agua tratada susceptible a ser vertida sin necesidad de pasar por los procesos de oxidación avanzada y tratamiento biológicos planteados por la empresa. Además de otras implicaciones que se analizará más adelante. Sin embargo, el subir el valor de la recuperación implicaría problemas de operatividad que no se analizarán en el presente proyecto (fouling, alta caída de presión y rendimiento, mayor frecuencia de limpieza, incluso que el sistema colapse).

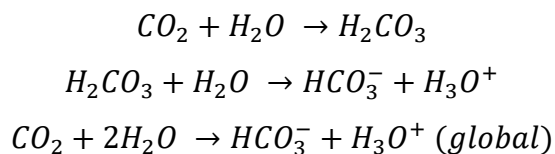
Se realizó un balance de masa y carga para el proceso de Nanofiltración (Anexo 14), para este fin se tomó los flujos molares de la corriente 7 (Anexo 12) y se realizó los respectivos balances para cada una de las especies participantes. El cálculo de la

concentración de cada especie en el permeado y concentrado se realizó en función del rechazo de la membrana, la recuperación y la valencia de la especie. Si bien el paso de una especie química está en función de otras propiedades fisicoquímicas de la misma, no obstante, se tiene evidencia que la valencia (sea monovalente o divalente) es la característica principal para realizar los cálculos de la transferencia de masa a través de las membranas (Košutić, Furač, Sipos, & Kunst, 2005), debido a esto y la rigurosidad de los cálculos, la valencia es la única propiedad tenida en consideración.

El rechazo de sales se obtuvo de las especificaciones de las membranas, esto corresponde a 98% de remociones de especies polivalentes y alrededor del 20% para especies monovalentes. El cálculo de las concentraciones de cada especie (anexo 14) en el permeado se realizó en función de los valores SP_s (Anexo 13) y en el concentrado como un balance de masa entre permeado y concentrado. Para el cálculo de los iones hidronios e hidroxilos se planteó en función del balance de carga del sistema.

El programa Aspen Plus® no cuenta con un bloque o modelo para el proceso de Nanofiltración, por lo que para la simulación de la operación y de sus respectivas corrientes productos se hizo uso de un bloque SEP2 (figura 22). Este bloque es de gran utilidad al momento de hacer simulaciones de operaciones de separación en la que se tiene poca información con respecto al equipo o se tiene muy bien conocidas las corrientes producto (Anexo 14). Este bloque está diseñado para simulaciones con componentes aparentes, por lo que al trabajarse con componentes reales es necesario ajustar el balance iónico para evitar errores en la simulación.

Para realizar el respectivo balance iónico en las corrientes de salida es necesario el ingresar al sistema CO_2 , esta se realizó con un bloque RStoic, las reacciones químicas planteadas para este bloque son:



Las cantidades agregadas al sistema están en función de los requerimientos molares para el ajuste del balance de carga de la Nanofiltración y el rendimiento de la reacción se fijó en 1.

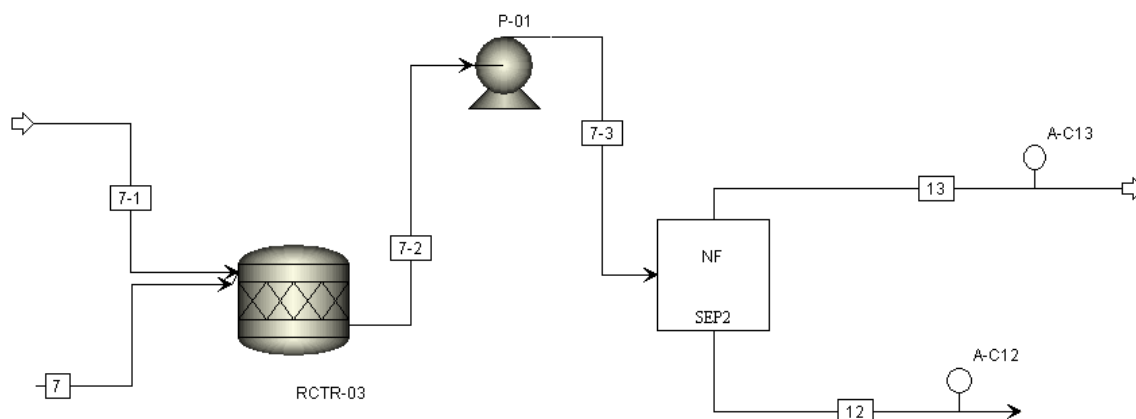
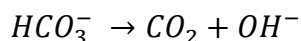


Figura 22. Diagrama de flujo para Nanofiltración.

Es necesario aclarar que este equipo y corrientes no son reales al llevarse cabo el montaje de la configuración, en los procesos de Nanofiltración el mecanismo por el cual el agua llega nuevamente al equilibrio se da de manera natural principalmente con la disociación del agua en iones hidroxilo e hidronio y en sistemas abierto se complementa con la disolución y disociación de distintas especies químicas. Sin embargo, debido a que el programa no reconoce este comportamiento (no se puede forzar cambios en los flujos molares del ion hidronio e hidroxilo de manera simultánea mediante la disociación del agua ya que la simulación siempre se ajusta para llegar al equilibrio de la corriente de alimentación) se deben entender este bloque y corrientes como una artificio o técnica para emular el mencionado proceso de equilibrio de cargas en la Nanofiltración. Al final de la simulación es necesario ajustar el pH de la corriente de permeado debido a que se asume un sistema cerrado por lo que el anión real en el ajuste de cargas es el ion hidroxilo mas no el ion bicarbonato. Esto último se realizó con un bloque RStoic y un SEP para sacar las cantidades de CO₂ ingresadas al sistema, para tal fin se tiene la siguiente reacción con un rendimiento de 1:



Con respecto a las condiciones de operación, se requirió una bomba de alta presión que alcance una presión de salida de aproximadamente 30 Atm, este requerimiento se obtuvo de la simulación de la corriente problema (7) en el programa Winflows®. Las eficiencias de la bomba se asumieron del 90%, aunque no se entra en detalle de las especificaciones de la misma.

Como resultado de la operación de filtración se tiene un permeado (13) de 3.82 m³/h (4129.6 kg/h), con una concentración inferior a 0.069 mg/l de Zn, 2.398 mg/l de Mn. Por lo que se trata de valores próximos a los esperados con la nueva PTARI de la empresa. Con respecto al DQO y DBO₅, debido a limitaciones con el Software de simulación y la poca información procedente por parte de la empresa con respecto a las aguas residuales no se realiza dicho análisis, pero de darse una correcta operación de las membranas es de esperarse que se cumpla con los requerimientos en materia de vertimientos de aguas residuales e incluso de reúso para riego.

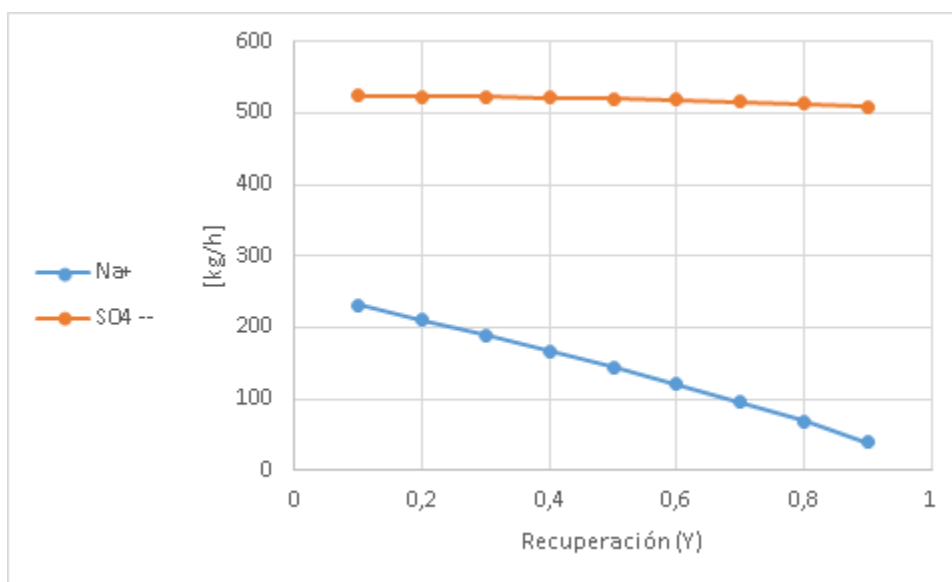


Figura 23. Flujos másicos de Sodio y Sulfatos presentes en la corriente de concentrado en función de la recuperación (Y).

En relación con el concentrado (12) se obtuvo una corriente de 3.82 m³/h (4306,4 kg/h), con una concentración de 6.88 mg/l de Zn²⁺, 237.37 mg/l de Mn²⁺, 35.45 g/l de Na⁺ y de

aproximadamente 128.28 g/l de Sulfatos (contabilizados como SO_4^{2-} y HSO_4^{1-}). Para esta operación se tenía como premisa el separar de manera selectiva los iones Na^+ de SO_4^{2-} , obteniéndose un gran volumen de filtrado que no requiera de un tratamiento posterior y un bajo volumen de concentrado rico en sulfatos para el tratamiento de lodos y de esta forma disminuir el consumo de Ácido Sulfúrico requerido. No obstante, el alcanzar este planteamiento requiere una alta recuperación por parte del sistema.

Como se observa en la figura 23, en la medida en la que disminuya la recuperación del sistema aumenta el flujo másico Sodio en el concentrado mientras que el del Sulfato permanece constante, teniendo en cuenta el flujo total del concentrado se puede apreciar que la concentración del Sodio permanece relativamente constante, mientras que la concentración de Sulfato sube de manera significativa (figura 24).

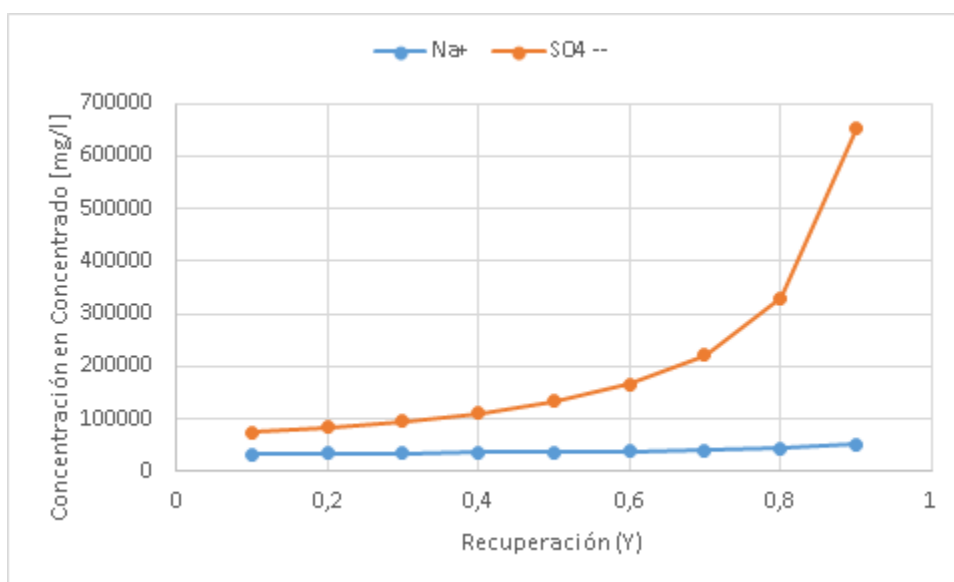


Figura 24. Concentración de Sodio y Sulfatos presentes en la corriente de concentrado en función de la recuperación (Y).

Se realizó un análisis en función del porcentaje del concentrado recirculado al proceso de tratamiento de lodos (figuras 24 y 25), en estos no se ingresó al sistema Ácido Sulfúrico. Como ya se mencionó, la recuperación del sistema se fijó en 0.5 y por lo tanto el contenido de impurezas (Sodio para este caso) es relativamente alto. Es por esta razón que a medida que aumenta el porcentaje del concentrado que es recirculado al sistema de

tratamiento de lodos disminuye la calidad del producto final. Los porcentajes en peso obtenidos de Sulfato de Manganeso en el producto llegaron a un máximo de aproximadamente 7% (que corresponde al punto en el que todo el Hidróxido de Manganeso fue consumido), muy por debajo del requerimiento en el proceso de formulación de Mancozeb (entre el 22 y 24%) y con un alto contenido de impurezas. En este análisis se les llama impurezas a todos los flujos aparentes de las especies presentes en la solución diferentes al agua y el Sulfato de Manganeso. Con esto se puede afirmar que la calidad del concentrado es menor a la esperada debido a la recuperación del sistema, por ende, es necesario el uso de Ácido Sulfúrico en el sistema.

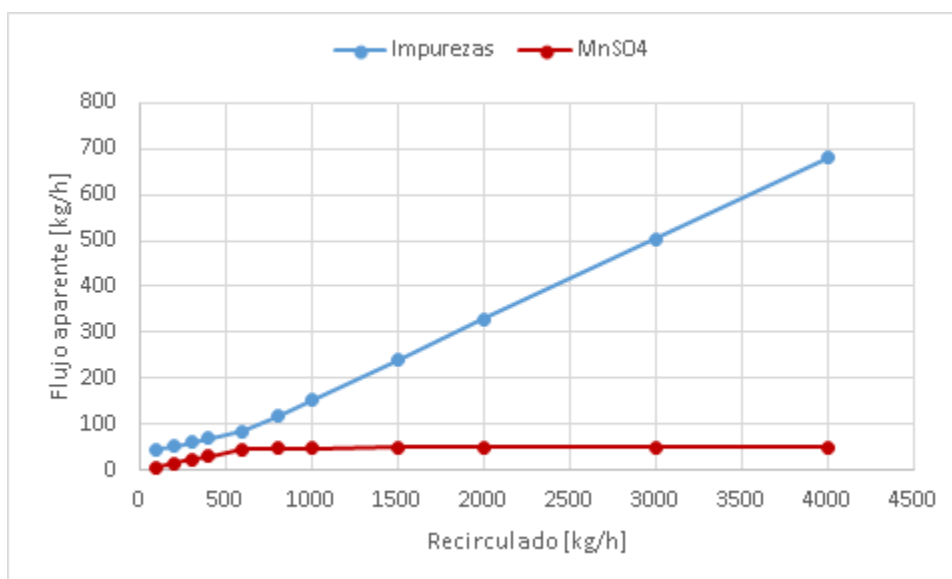


Figura 25. Flujos másicos aparentes de impurezas y Sulfato de Manganeso presentes en la corriente producto en función del recirculado del concentrado al sistema de tratamiento de lodos.

Para la determinación del Ácido Sulfúrico requerido para tal calidad del concentrado se sabe que la torta obtenida tiene un flujo másico de aproximadamente 91 kg/h, de los cuales se tiene 28.52 kg/h (0.32 kmol/h) como precipitado de Manganeso. Teniendo presente que el flujo molar aparente máximo obtenido es de 48.32 kg/h (0.32 kmol/h) y para que se alcance el 23% en pesos, el flujo másico aparente del resto de las especies (agua e impurezas) del producto final deben ser iguales a 210.09 kg/h. Para que se

cumpla esto la suma del concentrado recirculado y del Ácido Sulfúrico deben ser iguales a 119.1 kg/h.

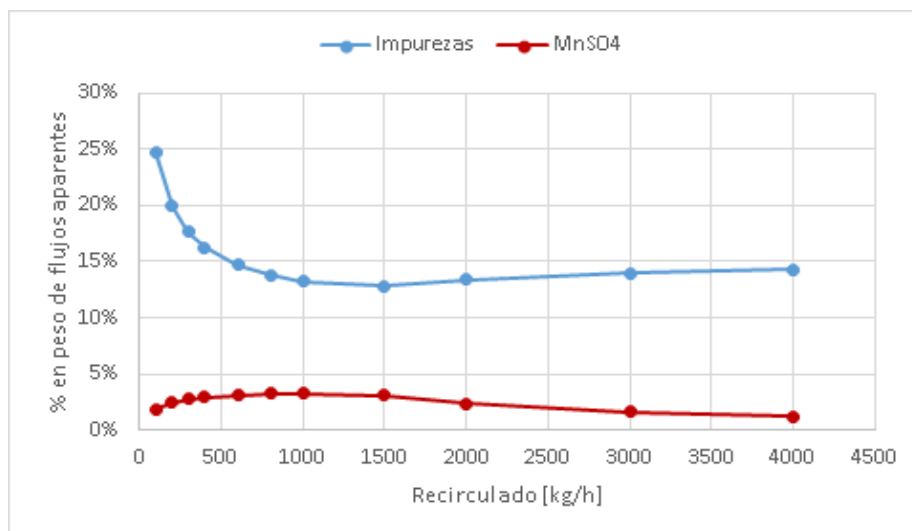


Figura 26. Concentración de impurezas y sulfato de manganeso presentes en la corriente producto en función del recirculado del concentrado al sistema de tratamiento de lodos.

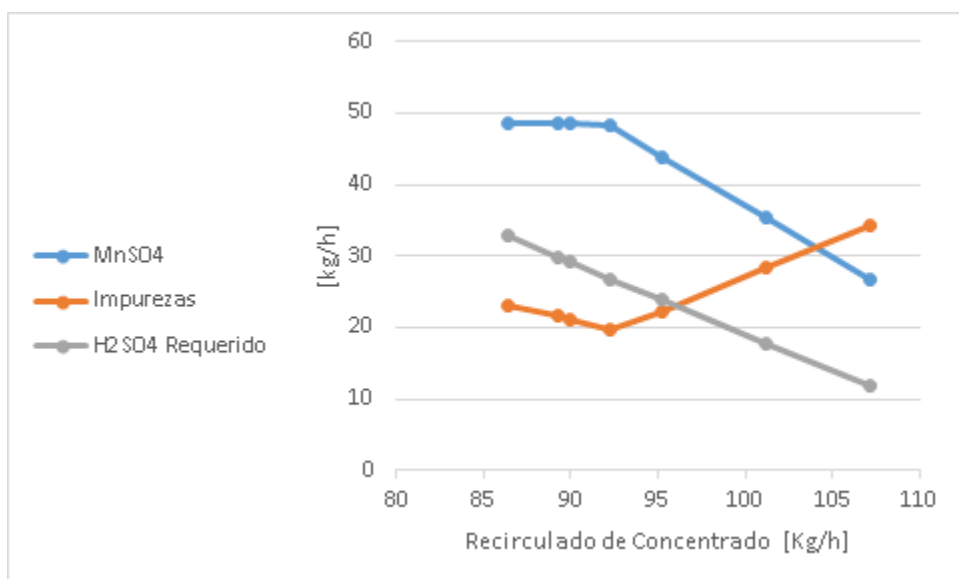


Figura 27. Ácido sulfúrico requerido y flujos aparentes de sulfato de manganeso e impurezas en función de la cantidad de concentrado recirculado al sistema de tratamiento de lodos.

En la figura 27 se presenta la calidad del producto final en función de los diferentes flujos utilizados de concentrado y del ácido. La dependencia del Ácido Sulfúrico con el

concentrado obviamente tiene un comportamiento lineal por la naturaleza en la que se realizó el balance de masa para el análisis. Aunque este requerimiento de ácido no implica que se alcance la calidad deseada (figura 28). Al igual que en el análisis anterior, en la medida que aumente el flujo de concentrado recirculado (y por ende disminuya el del Ácido Sulfúrico) aumente el contenido de impurezas y disminuye el contenido del Sulfato de Manganeso (flujo aparente).

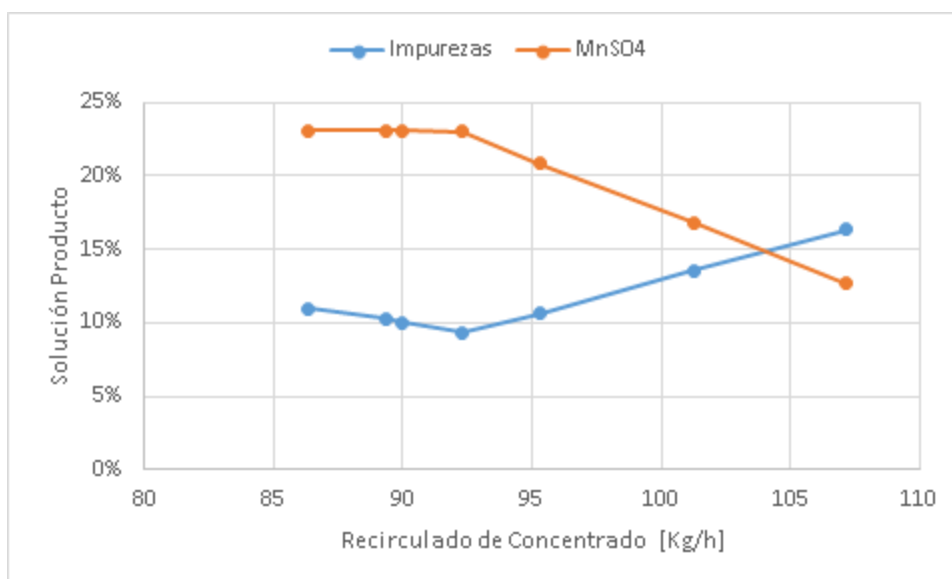


Figura 28. Porcentajes en peso de sulfato de manganeso e impurezas en función de la cantidad de concentrado recirculado al sistema de tratamiento de lodos.

Se alcanzaron las concentraciones máximas de Sulfato de Manganeso a partir de una recirculación del concentrado de 92 kg/h (figura 27), es en este punto en el que se alcanza el menor contenido en impurezas (9%). El requerimiento de Ácido Sulfúrico no disminuyó de manera significativa si se le compara con los requerimientos obtenidos en las alternativas 1 (entre 2 y 3 kg/h), por lo que, a simple vista no resulta atractiva la Nanofiltración como operación de recuperación y reaprovechamiento de sulfatos. Sin embargo, hay que tener en cuenta el volumen y calidad del permeado obtenido.

Con respecto al concentrado no reaprovechado se plantea que continúe como la corriente de entrada al proceso de oxidación avanzada planteado por la organización (Corriente 3 de la figura 8). Aunque se desconoce la viabilidad de esto debido a la poca información

suministrada de estos dos procesos (Oxidación avanzada y tratamiento biológico) y que no son competencia del alcance del presente proyecto.

Por otro lado, el concentrado no reaprovecha puede ser recirculado al inicio de la simulación y de esta forma es probable que no se tenga requerimiento de los proceso de oxidación y tratamiento biológico, sin embargo dicho análisis no se presenta en este proyecto debido a que para realizar el cálculo iterativo es necesario la construcción de un modelo robusto para la simulación del proceso de Nanofiltración además de lazos de control para adaptar el porcentaje de flujo de concentrado recirculado entre el tratamiento de lodos y el inicio del sistema, una purga, los requerimiento de NaOH y H₂SO₄ de todo el sistema, entre otros.

Como ya se mencionó, el aumentar la recuperación del sistema de Nanofiltración trae muchos inconvenientes que pueden llegar a resultar en la inoperatividad del equipo. A pesar de esto, se realizó el mismo análisis con una recuperación del 0.8 para determinar la calidad del producto final y el requerimiento de Ácido Sulfúrico. Se determinó entonces que hay una disminución de 8.1 kg/h de ácido (con respecto a alternativa 1 /configuración 2), obteniéndose así cerca de 210 Kg/h de una solución de 23.07% en peso de manganeso con 6.65% de impurezas.

Adicionalmente se menciona que el uso de esta tecnología implica sistemas de pretratamientos dirigidos a alargar la vida útil de las membranas, tales como dosificación de reactivos, sistemas de membranas menos avanzadas (Ultrafiltración o Microfiltración) o sistemas de filtrado convencional (filtros de cartuchos). Esto no se analiza en el presente proyecto debido a que se debe tener una mayor información de la calidad del agua además de un estado del diseño del sistema mucho más avanzado.

6.8 Alternativa 3

Para la alternativa 3 se proponen las siguientes operaciones y procesos unitarios:

1. Una primera etapa para la remoción de sólidos suspendidos.
2. Una precipitación química selectiva con Hidróxido de Sodio (50% en peso), esta consiste en dos etapas de precipitación alcanzando diferentes niveles de pH. Como resultado de las operaciones de precipitación se obtendrían un par de corrientes de sobrenadantes (una pasando a la siguiente etapa de precipitación y la última a la etapa de oxidación de la nueva PTARI planteada por la empresa).
3. Un proceso de Electro-electrodiálisis para el tratamiento del efluente del proceso de precipitación.
4. Tratamiento del lodo (precipitado) con el concentrado aniónico de la Electro-electrodiálisis.

El mencionado proceso se puede observar en el siguiente diagrama de bloques (figura 29) y en el PFD del Anexo 16:

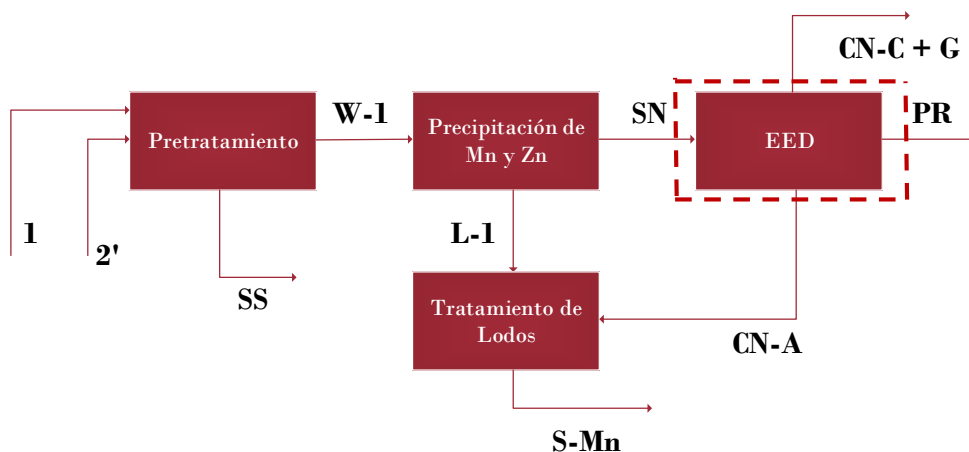


Figura 29. Diagrama de flujo para alternativa 3.

En donde 1 y 2' corresponden a las corrientes de purga madre y el sobrenadante de reciclaje de lodos (ver figura 1 y 8); SS a los sólidos suspendidos presentes en el agua residual; W-1 es el agua residual 1+2' sin sólidos suspendidos, L-1 es el lodo rico en $\text{Mn}(\text{OH})_2$; PR es el permeado de la EED (equivalente a la corriente 3 en PTARI, ver

figura 8); CN es el concentrado aniónico; CN-N+G es el concentrado catiónico más los gases producto de electrodiálisis del agua; S-Mn es la solución de MnSO_4 .

El planteamiento de esta alternativa se realizó sobre la alternativa 2, es decir, que la configuración de esta alternativa se realizó sobre la mencionada simulación, exceptuando por el proceso de recuperación de Sulfatos en el que se opta por un proceso de Electro-electrodiálisis. Al igual que en la alternativa anterior se obviarán las operaciones y procesos ya abordados.

El diseño básico de la Electro-electrodiálisis se presenta en el Anexo 17. El objetivo de esta operación es el aprovechamiento tanto de los iones Sulfatos como de los iones Sódicos para la producción de Ácido sulfúrico e Hidróxido de Sodio mediante la separación selectiva de los aniones y cationes de la solución.

Se realizó un balance de masa y carga (Anexo 17) de todas las especies participantes de la corriente de entrada al proceso (11). Al igual que en la alternativa anterior, se introdujo al sistema CO_2 como un artificio para forzar el equilibrio a las condiciones de las diferentes corrientes de salida del sistema. Por lo que al final fue necesario el ajuste de la corriente con el contenido de los iones Bicarbonatos, que en este caso corresponde al concentrado de iones aniónicos. De igual forma que en la Nanofiltración, no existe un bloque o modelo en Aspen Plus[®], por lo que se hizo uso de diferentes bloques SEP2 para llevar a cabo la separación de las diferentes corrientes en diferentes etapas como un artificio para llegar a cabo la simulación de corrientes (figura 30).

En el bloque EED-01 se da una primera separación de corrientes que corresponde al permeado y a los concentrados (tanto aniónico como catódico), para este primer separador no se requirió realizar un balance de carga exhaustivo debido a que en principio la diferencia de cargas obtenidas en la reasignación de iones es igual a cero (anexo 18).

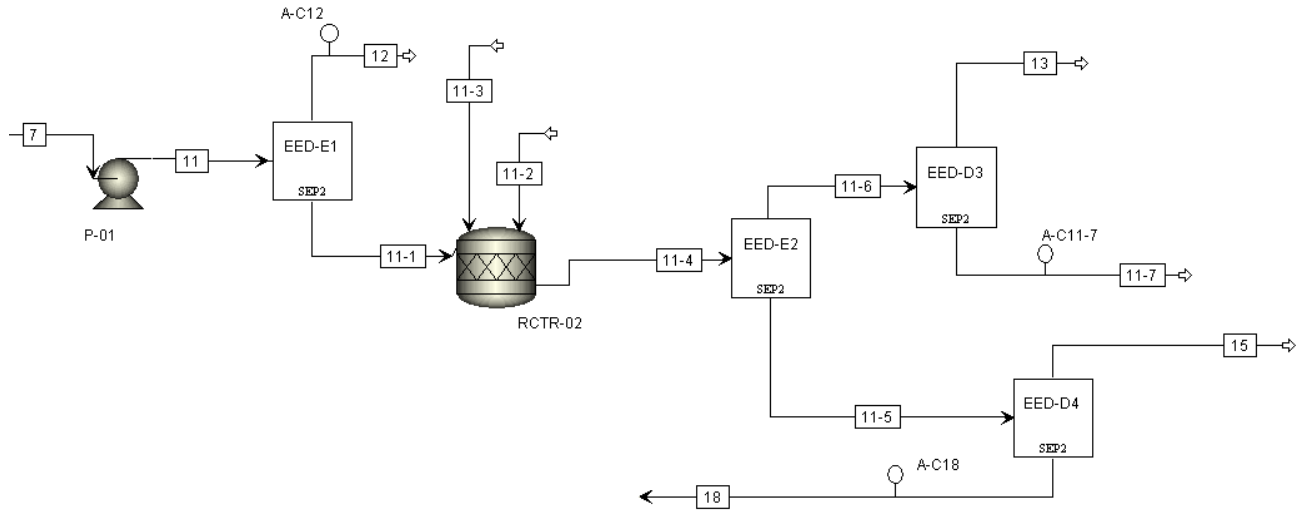
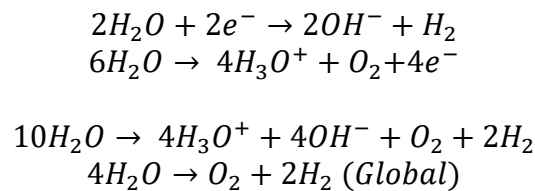


Figura 30. Diagrama de flujo para Electro-electrodialisis.

El bloque RCTR-02 corresponde a un RStoic, que además de introducir al sistema CO_2 para forzar el equilibrio de corrientes, se ingresa al sistema $1 \text{ m}^3/\text{h}$ de agua que simula la solución de catolito y anolito (ver anexo 17). Asimismo, se da la simulación del electrólisis del agua en el sistema para la producción de O_2 e H_2 :



Cada reacción se da de manera independiente ya sea en las celdas aniónicas o catódicas, pero debido a la configuración del equipo se realiza con el artificio ya presentado se trabaja con la ecuación global. Las cantidades molares obtenidas de O_2 y H_2 corresponden a los valores máximos en función de los requerimientos dados por el balance de carga, no obstante, los valores pueden llegar a ser menores en campo al no tratarse de un sistema completamente cerrado, además que no se consideran otros medios para el equilibrio de cargas de las corrientes de concentrado. En concreto se obtiene un flujo de 4.78 kmol/h (9.64 kg/h) de H_2 y 2.39 kmol/h (76.56 kg/h) de O_2 .

En el bloque EED-02 se da la separación de los concentrados con sus respectivas fases gaseosas. Los modelos EED-03 y EED-04 corresponden a separadores de fases. Por practicidad se asume que no hay arrastre de la fase líquida con el gas y de igualmente que todo el gas sale del sistema, por lo que en campo la producción de estos gases (además de lo ya mencionado) puede ser menor. Las corrientes producto del mencionado proceso de Electro-electrodialisis se presentan en la tabla 5.

Al igual que como se mencionó con el permeado de la Nanofiltración, en esta simulación no se está analizando el DQO ni DBO₅ por limitaciones del programa y poca información en la caracterización de las aguas residuales. Sin embargo, es de esperarse que de una correcta operación del sistema el permeado sea apto para su vertimiento e incluso reúso.

Con respecto al concentrado aniónico, se obtiene una solución de ácido sulfúrico de 28.71% en peso con un contenido de impurezas menor al 0.01%. El recirculado de esta corriente para el tratamiento de lodos se discutirá posteriormente. Por otra parte, el concentrado catódico es una solución 27.06% en peso de hidróxido de sodio con un 11.79% de impurezas (compuestos de Manganeso y Zinc principalmente). A diferencia del concentrado aniónico, este no se plantea su recirculación en los sistemas de precipitación por limitaciones en el modelo establecido tal como se discutió con el concentrado no utilizado en el proceso de Nanofiltración (alternativa). De igual forma, el mencionado concentrado también puede ser recirculado en la reacción D14 (formulación del fungicida, figura 1). En este proyecto no se discute la operatividad de la operación, por lo que es necesario a futuro llevar pruebas a escala piloto para confirmar la estimación de estos cálculos. Del mismo modo tampoco se discuten las estrategias de protección de las membranas (pretratamiento, dosificación de ácidos, entre otras).

Se realizó un análisis de la cantidad concentrado aniónico requerido para el proceso de tratamiento de lodos, además de si su concentración es suficiente o se requiere el uso de ácido sulfúrico. A continuación, se presenta los flujos aparentes de sulfato de manganesos obtenidos en el producto, así como el de impurezas (figura 31 y 32).

Tabla 6. Corrientes productos de la Electro-electrodiálisis.

	Permeado	Concentrado (+)	Concentrado (-)	O ₂	H ₂
Q [m ³ /h]	6,17	1,17	1,36	7,38*	14,90*
m [kg/h]	6223,45	1665,97	1632,01	76,56	9,65
Mn [mg/l]	0,044	800,71	0		
Zn [mg/l]	0,001	23,39	0		
SO ₄ [g/l]	8,26	7,56E-08	341,38		
Na [g/l]	3,96	186,6042	0,59		

* A 25,35°C y 8 Atm de presión.

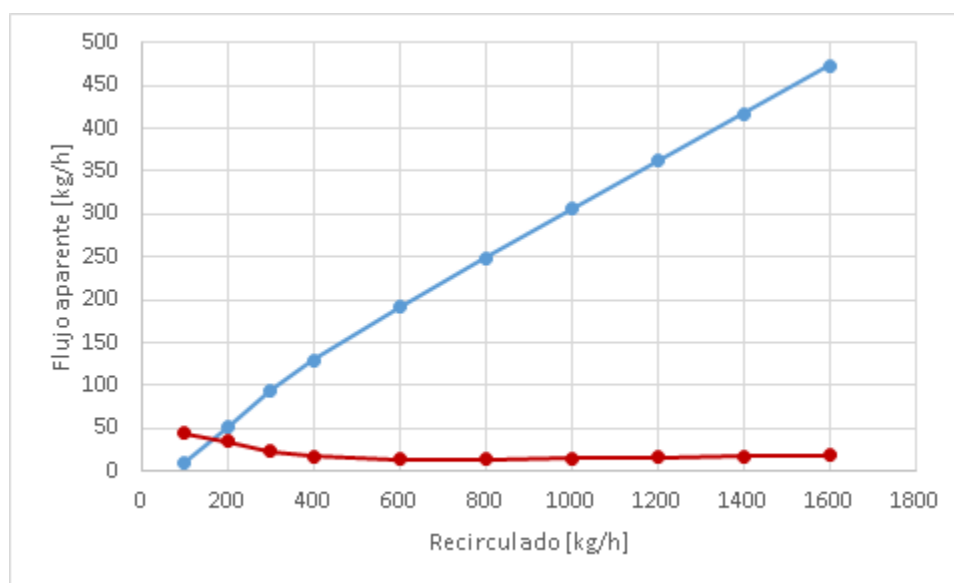


Figura 31. Flujos aparentes Sulfato de Manganeso e impurezas en función de la cantidad de concentrado aniónico recirculado al sistema de tratamiento de lodos.

Como ya se mencionó, el concentrado aniónico obtenido tiene un bajo contenido de impurezas, por lo que para entender las figuras 31 y 32 debe entenderse que para la solución producto un exceso de sulfatos pasa a ser una impureza. Es por esto que a medida que se aumente las cantidades de concentrado recirculados al sistema aumenta el contenido de impurezas hasta llegar al contenido de sulfatos en el concentrado

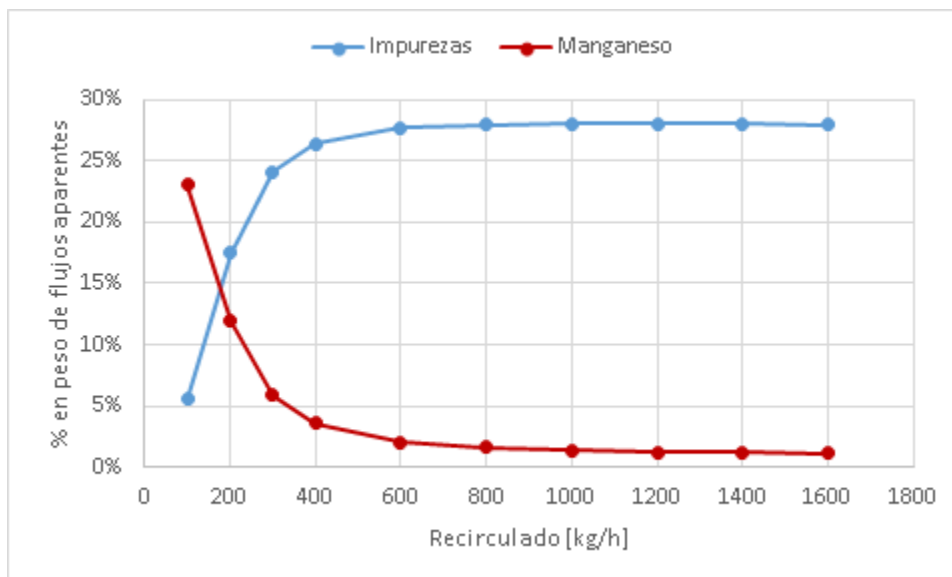


Figura 32. Porcentajes en peso de sulfato de manganeso e impurezas en función de la cantidad de concentrado aniónico recirculado al sistema de tratamiento de lodos.

El requerimiento del concentrado aniónico fue de 100 kg/h y con esto se obtuvo una solución producto de 23.04% en peso de sulfato de manganeso, por lo que no hay requerimientos de ácido sulfúrico. Además, al tratarse de un concentrado con un bajo contenido de impurezas, el producto final tiene un contenido en impurezas inferior al 6%.

6.9 Compilado técnico de Alternativas

A continuación (tabla 7 y 8), se presentan las corrientes productos de Sulfato de Manganeso para las alternativas planteadas:

Tabla 7. Soluciones productos para alternativas planteadas.

	A1-C1	A2-C2	A2	A3
Q [m ³ /h]	0,1546	0,1550	0,1548	0,1398
m [kg/h]	215,1226	216,14	210,12	191,022
Impurezas	15,10	16,07	21,1	10,69
%	7,02%	7,44%	10,04%	5,60%
MnSO ₄	51,37	51,3216	48,46	44,01
%	23,88%	23,75%	23,06%	23,04%
H ₂ SO ₄ (requerido)	31,92	31,92	29,1	0

Tabla 8. Agua tratada (o pretratata*) para las alternativas planteadas.

	A1-C1	A2-C2	A2	A3
Q [m ³ /h]	7,56	7,57	3,80	6,17
m [kg/h]	8183,81	8189,28	4352,65	6223,45
SO ₄ [g/l]	67,38	67,37	3,015	8,26
Na [g/l]	32,25	32,30	46,63	3,96
Zn [mg/l]	0,2656	3,80	0,16	4,E-03
Mn [mg/l]	136,86	125,45	5,57	0,05

*Previo al proceso de oxidación avanzada y tratamiento biológico.

Los volúmenes y calidad de productos finales fueron muy similares entre cada alternativa. El mayor contenido de impurezas se presentó en la Alternativa 2, esto es debido a la calidad del concentrado para la recuperación trabajada en la Nanofiltración es muy pobre. Si bien en ambas configuraciones de la alternativa 1 se trabajó con Ácido Sulfúrico puro, se presentó un mayor contenido de impurezas que en la alternativa 3 (el cual opera con el concentrado aniónico en su totalidad), esto es debido a que en la alternativa 1 (ambas configuraciones) no se contempla una operación de filtrado, por lo que la solución final tiene un mayor contenido de agua residual no tratada.

Como ya se mencionó en el presente proyecto no se analizan los procesos de oxidación avanzada y tratamiento biológico (en caso de ser requerido por la alternativa), por lo que los resultados del agua solo contemplan las operaciones y procesos en cada alternativa.

Es de esperarse que la peor calidad del agua tratada (o parcialmente tratada según el caso) correspondan a la alternativa 1 (ambas configuraciones), esto debido a que no se contemplan ninguna operación para la remoción de sulfatos.

Como ya se discutió el principal problema de la alternativa 2 consiste en la recuperación de la Nanofiltración, por lo que si bien hay una mejora notable que implican en la calidad del agua a tal punto en el que no se requiera un tratamiento posterior (sin tener en cuenta el concentrado que se analizó previamente), no hay una disminución significativa en el requerimiento de Ácido Sulfúrico para el tratamiento de lodos.

En las últimas alternativas se obtuvo la mejor calidad del agua tratada. Y, para el caso particular de la alternativa 3 los 4 efluentes pueden llegar a ser considerados como subproductos. Sin embargo, estas alternativas tienen otras implicaciones como costos operacionales que se analizarán a detalle en el presente proyecto.

Con base al análisis realizado al balance de masa de la nueva PTARI planteado por la empresa, se esperarían valores de manganeso y zinc muy inferiores a los obtenidos en la alternativa 1 (ambas configuraciones), aun cuando en principio no hay modificaciones sustanciales en lo que el tratamiento del agua residual compete. El motivo de esta diferencia radica en las suposiciones tomadas en los procesos de recuperación de lodos, en los que se fijó una recuperación del 0.95 (tomado como referencia como un valor típico de un proceso de remoción de sólidos). Sin embargo, en el planteamiento llevado a cabo por la empresa se plantea la recuperación de cerca del 100% del material precipitado. Es por esta razón que esta asunción junto a otras referentes a los demás equipos debe ser ajustadas en función de los valores reales obtenidos una vez la nueva PTARI entre en funcionamiento. Para el caso particular de los equipos de tratamiento de lodos, NF y EED, es necesario la puesta en marcha de pruebas de laboratorio o a escala piloto para determinar si el modelo se ajusta a los valores obtenidos.

Asimismo, se requiere una caracterización del agua mucho más completa que incluya la composición de los sólidos suspendidos, así como las demás especies químicas presentes en el agua (subproductos del proceso de formulación de Mancozeb, materia prima en exceso, aditivos, entre otros). En función de esto se podría ajustar en mejor medida el contenido de las diferentes corrientes de subproductos planteadas en las diferentes alternativas del presente proyecto.

6.10 Análisis Económico y Ambiental

Para el cumplimiento de la regulación en materia de vertimientos, toda empresa busca el menor costo de abatimiento tal que se cumpla dicho fin. Es por esta razón que la recuperación y revalorización de los elementos deben ir en pos de disminuir los costos de abatimiento por parte de la firma, es decir, llegar al costo efectividad. Para la estimación de los costos de capital se siguió la metodología planteada por R. Turton (Análisis, Síntesis y diseño de procesos químicos, 3^{ra} edición). Esta considera la ingeniería de procesos como una economía de escala, por lo que es posible estimar el costo de las operaciones y procesos unitarios en función de su capacidad o volumen. En el Anexo 20 se ilustra a detalle este procedimiento y Anexo 21 el sumario de costos. Dicha estimación fue ajustada tal que contemple no solo el precio del equipo, sino también:

- Costos de instalación (materiales y labores de mano de obra).
- Costos de transporte, seguro e impuestos.
- Salarios y gastos generales de supervisión, así como beneficios adicionales (vacaciones, jubilaciones, incapacidad, etc).
- Costos por ingeniería y personal de gestión.
- Contingencias, tales como pérdidas de tiempo (condiciones climatológicas, huelgas), cambios pequeños en el diseño, aumento no esperado en precios.
- Honorarios de contratistas.
- Trabajos en el terreno (instalaciones eléctricas o de agua, excavaciones o nivelación del terreno, entre otros).
- Construcción de edificios auxiliares (cuartos de control, oficinas administrativas, instalaciones para servicios generales, instalaciones médicas, entre otros).
- Servicios, este corresponde a todo equipo necesario para el suministro requerido servicios de proceso (incluye servicios de control ambiental y contra incendios).

El anterior costo descrito (costo modular) fue actualizado al año 2018 por medio del índice de costos de plantas en la Ingeniería Química (CEPCI, por sus siglas en inglés

Chemical Engineering Plant Cost Index). En la tabla 9 se muestra el compilado de los costos modulares (USD) estimados por alternativa.

Tabla 9. Costos modulares por alternativa.

	A1C1	A1C2	A2	A3
Filtro 1	\$ 11.336	\$ 11.336	\$ 11.336	\$ 11.336
Precipitador Zn	\$ 340.707			
Precipitador Mn	\$ 464.601	\$ 464.601	\$ 464.601	\$ 464.601
RCTR tratamiento-lodos (Zn)	\$ 11.615			
RCTR tratamiento-lodos (Mn)	\$ 48.783	\$ 48.783	\$ 48.783	\$ 48.783
Bomba de alta presión			\$ 24.388	\$ 16.971
Filtro 2			\$ 3.779	\$ 3.779
Nanofiltración			\$ 108.965	
Electro-Electrodialisis				\$ 2.253.800
Oxidación	\$ 188.160	\$ 188.160		
Clarificador (Biológico)	\$ 1.528.800	\$ 1.528.800		
Evaporador			\$ 1.532.160	
Biorreactor	\$ 2.264.930*	\$ 2.264.930*		
Tanque Ecuilizador	\$ 1.132.465*	\$ 1.132.465*		
Total	\$ 2.594.003	\$ 2.241.680	\$ 2.194.012	\$ 2.799.271

* La empresa cuenta con la infraestructura para estos equipos, por lo que no se tiene en cuenta en el total. De no contar con dicha infraestructura los costos de inversión ascienden a \$6.368.886 para A1C1 y \$6.016.564 para A1C2; Costo de compresores incluidos en Biorreactor; No se tiene en cuenta costos de adaptación de la infraestructura actual por falta de información.

Base de cálculo de 200 m³/día de agua residual industrial tratada, dimensión o capacidad de los equipos se presentan en Anexo 21.

Se mencionó previamente que se desconoce la viabilidad del tratamiento del concentrado producto de la Nanofiltración (Alternativa 2) mediante los procesos de oxidación y tratamiento biológico (el cual requiere un análisis experimental). Sin embargo, se espera el tratamiento sea completamente inviable por el alto contenido de sulfatos (al menos, tal como se tiene planteado). Es por esta razón que se agregó un evaporador para el tratamiento del mencionado concentrado, el dimensionamiento y costo se realizó en función de modelos comerciales para los volúmenes esperados.

Con respecto a los costos de operación o manufactura fueron calculados en función de:

- Requerimientos de materia prima.
- Tratamiento o disposición de residuos.
- Servicios (enfriamiento, electricidad, entre otros).
- Labores de operación y supervisión.

- Mantenimiento y reparaciones.
- Suplementos de operación.
- Depreciación de equipos.
- Seguros e impuestos.
- Gastos de fábrica (sistema contra incendios, salud ocupacional, recreación y demás beneficios dados a los empleados).
- Costos administrativos.
- Amortización de crédito para la inversión inicial (23% anual).

No se incluye costos de venta y distribución de subproductos, ni costos de investigación o desarrollo. En la tabla 10 se presenta el compilado de los costos de manufactura para cada alternativa, los ingresos representativos por los subproductos generados, así como el costo de abatimiento por m³ de agua tratada.

Tabla 10. Costos \$ por metro cúbico de agua tratada.

	A1C1	A1C2	A2	A3
Costo de inversion [\$]	\$ 2.594.003	\$ 2.241.680	\$ 2.194.012	\$ 2.799.271
Costos de manufactura [\$/año]	\$ 1.850.232	\$ 1.663.476	\$ 3.891.353	\$ 8.335.518
Sub-Productos [\$/año]*	\$ 230.688	\$ 223.949	\$ 217.728	\$ 5.029.517
Costos netos [\$/año]**	\$ 1.619.544	\$ 1.439.527	\$ 3.673.625	\$ 3.306.001
Costo \$/m ³ de agua tratada**	\$ 1,37	\$ 1,21	\$ 2,57	\$ 2,44

*Solución de sulfato de Zinc, Sulfato de manganeso, ácidos y bases diluidas, oxígeno e hidrogeno según sea el caso por alternativa.

** En caso de que no se contase con la infraestructura para biorreactor los costos por metro cúbico de agua tratada para las alternativas A1CA y A1C2 ascienden a \$2,38/m³ y \$2,21/m³, respectivamente; Dado el caso hipotético que no se contara con el agua para el proceso de adaptación los costos ascienden a \$2,40/m³ y \$2,24/m³, respectivamente.

Base de cálculo de 200 m³/día de agua residual industrial tratada como una operación continua correspondientes a 360 días de operación al año.

El consumo de energía se estimó en función de las capacidades de las bombas con eficiencias de 0.9. El consumo de peróxido de hidrogeno se estimó en función de los volúmenes y características del agua residual tratada. El consumo de los compresores en el tratamiento biológico en la alternativa 1 (ambas configuraciones) se estimó mediante un diseño de lodos activados en función de la calidad del agua de entrada y salida, se

obtuvo de este un volumen de 1784 m³ y un requerimiento de oxígeno de 39.5 kg/h de oxígeno; el requerimiento del compresor fue de 2.48 kW. Por otro lado, no se tiene en cuenta las cantidades de agua (200 m³/día) para el proceso de ecualización debido a que corresponde a otra corriente de proceso, razón por la cual el tratamiento biológico resulta relativamente viable.

Es importante tener en cuenta que para llevar a cabo el proceso biológico se tiene como requerimiento un biorreactor y tanque de ecualización de un tamaño considerablemente grande (cerca de 3000 m³), lo cual implicaría costos significativamente superiores a los presentados (tanto de capital como de operación en función de la metodología de estimación). No obstante, no se agregaron debido a que la empresa contaba con la infraestructura. Los costos de adaptación de las piscinas tampoco se tienen en consideración por falta de información, por lo que el costo estimado para el tratamiento biológico se realizó con base al clarificador.

La razón por la que la alternativa 2 tiene el mayor costo de operación en función del m³ de agua tratada se debe principalmente al consumo energético del evaporador y los grandes volúmenes de lodos que debe ser dispuestos. El caso particular de la alternativa 3, a pesar de obtenerse varias corrientes de subproductos y el agua tratada de mejor calidad (como se verá a continuación), tiene un costo por m³ de agua tratada relativamente alto (tomando como referencia la alternativa 1), y esta se debe al descomunal consumo de energía por parte de la EED.

6.11 Indicador

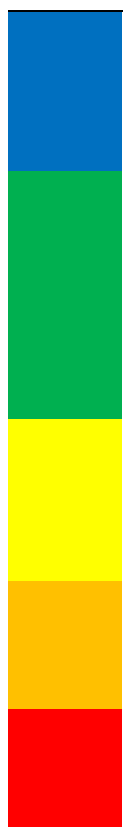
Para el análisis de la calidad del agua y realizar la comparación entre alternativas en función de los costos se desarrolló el siguiente indicador:

$$ICA = 25 \frac{SO_4^s}{SO_4^E} + 40 \frac{Zn^s}{Zn^E} + 35 \frac{Mn^s}{Mn^E}$$

En donde los índices S y E hacen alusión a las concentraciones [mg/L para Mn y Zn; g/L SO₄] de las especies trabajada a la salida y entrada de todo el proceso de tratamiento. La asignación de los factores (25, 40 y 35) se realizó a criterio de los autores en función de la importancia de cada especie (Si existe un umbral o no en legislación, porcentaje remoción o umbral deseado, contenido inicial, entre otros). Y, en función de estos se determinó los límites para cada rango. No se tiene en cuenta la carga orgánica por limitaciones del Software, los modelos para NF y EED, así como la limitada información correspondiente a la caracterización del agua residual.

Dicho indicador varia de 0 a 100, y este valor indica lo presentado en tabla 11. En la tabla 12 se presentan los valores obtenidos del indicador por alternativa, además de los costos asociados que implicó remover cada 1% de las especies (a nivel global en función del indicador desarrollado).

Tabla 11. Rangos de salida del ICA construido.

	0	0,61	Aceptable para vertimiento, se alcanza umbrales deseados (valor de SO ₄ se solicita análisis y reporte para la industria agroquímica, se toma 0,8 g/l como base de la industria química en general; valor de Mn no exigido, se toma 2 mg/l como valor deseado; Valor de Zn exigido menor a 3 mg/l)
	0,61	5,46	Relativamente aceptable para vertimiento. Remoción de al menos 80% del contenido en sulfatos; Zn y Mn alcanzan el umbral deseado. Dado el caso que no se alcance el umbral de Mn o Zn deseado para este rango, se asigna un valor de 5,46 y pasa al siguiente nivel.
	5,46	20	No apta para vertimiento. Remoción global superior al 80% (SO ₄ , Mn, Zn). Sin embargo, se requiere mejorar remoción de Mn y Zn, así como un posible post-tratamientos para vertimiento.
	20	60	No apta para vertimiento. Remoción global inferior al 80% (SO ₄ , Mn, Zn). Se requiere mejorar remoción de Mn y Zn, así como post-tratamientos para vertimiento.
	60	100	No apta para vertimiento. Remoción inferior al 60% (global SO ₄ , Mn, Zn). Se requiere mejorar remoción de Mn y Zn, así como post-tratamientos para vertimiento.

El desarrollo del presente indicador tiene como objetivo la comparación de las alternativas propuestas en función de su desempeño ambiental.

Tabla 12. Indicadores por alternativa.

	A1C1	A1C2	A2	A3
ICA-SO ₄	24,75*	24,75*	1,12	3,06
ICA-Zn	0,05	0,76	0,03	8,E-04
ICA-Mn	2,85	2,61	0,12	1,E-03
ICA	27,65	28,12	5,46	3,07
$\$/ (m^3 \cdot (100-ICA))$	\$ 0,019**	\$ 0,017**	\$ 0,027	\$ 0,025

*Valores de Sulfatos ajustados asumiendo un 10% de remoción (con respecto a la salida del tratamiento biológico).

**No se tiene en cuenta costos de Biorreactor, tanque de ecualización, ni adaptación de infraestructura existente; En caso de tener en cuenta los costos del Biorreactor, tanque de ecualización en alternativas A1C1 y A1C2 los costos ascienden a \$0.033/(m³ · grado de remoción) y \$0.031/(m³ · grado de remoción).

Los términos ICA- X (donde equis corresponde a alguna de las especies trabajadas) corresponde a cada componente de la fórmula del indicador.

Si se tiene en cuenta la calidad del efluente mediante el indicador desarrollado se observa que las diferencias entre las alternativas 1 con respecto a 2 y 3 tiende a disminuir, esto debido a que la calidad del agua obtenida de estas últimas es superior (Sea el caso hipotético de no contar con la infraestructura para tratamiento biológico el costo de tratamiento por metro cúbico en función de la calidad obtenida es mayor para la alternativa 1).

Por otro lado, el comportamiento del costo de tratamiento en función de la calidad del agua resultante no es lineal por lo que no resulta aceptable el extrapolar los costos asociados de las alternativas 1 con respecto a las calidades de agua obtenidas en las alternativas 2 y 3 para realizar una comparación mucho más acertada. Por el contrario, el comportamiento de esta función debería ser exponencial creciente y estaría en función de la capacidad del tratamiento (oxidación y tratamiento biológico) así como las operaciones o procesos alternos necesario para llegar a tal grado de remoción.

Con respecto a la carga contaminante de las corrientes para cada alternativa, en la tabla 13 se presenta las cargas obtenidas para cada una de las especies de interés. En la tabla 14 se presenta el grado de remoción de cada una de las especies.

Tabla 13. Carga contaminante por especie química para cada alternativa propuesta.

	A1-C1	A2-C2	A2	A3	Sin tratamiento
SO ₄ [kg/día]	11002,88*	11015,80*	274,97	1223,14	12225,43
Na [kg/día]	5851,44	5868,26	4252,66	586,40	5577,53
Zn [kg/día]	0,05	0,69	0,01	0,00	40,00
Mn [kg/día]	24,83	22,79	0,51	0,01	336,00

*Se asume un grado de remoción del 10% en el tratamiento biológico.

Tabla 14. Grado de remoción de carga contaminante por especie y alternativa.

	A1-C1	A2-C2	A2	A3
SO ₄	10,0000%	9,8943%	97,7509%	89,9951%
Na	-4,9110%	-5,2126%	23,7538%	89,4864%
Zn	99,8795%	98,2740%	99,9635%	99,9985%
Mn	92,6096%	93,2167%	99,8488%	99,9978%

Se ratifica el hecho que la alternativa 3 tiene el mayor grado de remoción de las especies estudiadas, con cerca del 90% para Sulfatos y Sodio y 100% del Zinc y Manganese contenido en el agua residual. Seguido a esta, la alternativa 2 con valores próximos a los mencionado en la alternativa 3, no obstante, con un menor grado de remoción en Sodio debido a la baja selectividad de la operación de NF para con los iones monovalentes.

Para la alternativa 1 (ambas configuraciones), el grado de contaminación de Zinc y Manganese es relativamente alto pero dependiente de la correcta remoción de dichas especies precipitadas de la fase líquida. Hay un aumento en el contenido de Sodio a causa de los procesos de precipitación (sin una posterior operación de remoción de esta especie), pero que resulta poco relevante debido a la peligrosidad de la misma a las concentraciones trabajadas.

En resumen, las ventajas y desventajas para cada alternativa propuesta se presentan en la tabla 15:

Tabla 15. Ventajas y desventajas de alternativas propuestas.

Alternativa	Ventajas	Desventajas
A1C1	<ul style="list-style-type: none"> • Remoción aceptable de Mn y Zn, pero dependiente de la eficiencia en el proceso de precipitación. • Bajos costos de operación. • Producción de Sulfato de Manganeseo. • Alto requerimiento de reactivos. • Bajo Consumo energético. 	<ul style="list-style-type: none"> • Baja remoción de Sulfatos. • Bajo potencial de reaprovechamiento. • De complejidad relativamente elevada (tratamiento biológico). • Calidad del agua relativamente baja. • Alto requerimiento de reactivos. • Requerimiento alto de espacio (Tratamiento biológico).
A1C2	<ul style="list-style-type: none"> • Remoción aceptable de Mn y Zn, pero dependiente de la eficiencia en el proceso de precipitación. • Bajos costos de operación. • Bajo Consumo energético. • Alto requerimiento de reactivos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Baja remoción de Sulfatos. • Bajo potencial de reaprovechamiento. • De complejidad relativamente elevada (tratamiento biológico). • Calidad del agua relativamente baja. • Alto requerimiento de reactivos. • Requerimiento alto de espacio (Tratamiento biológico).
A2	<ul style="list-style-type: none"> • Excelente remoción de Mn, Zn y Sulfatos. • Bajo Requerimiento de reactivos. • Alto potencial de aprovechamiento, pero dependiente de recuperación del sistema de NF. • Excelente calidad de agua. • No requiere de tratamiento de oxidación química o tratamiento biológico. • Bajo requerimiento de espacio. 	<ul style="list-style-type: none"> • Alto requerimiento de energía. • Alta generación de residuos (concentrado). • De complejidad media (En función de la operatividad del sistema de NF). • Costos de operación elevados.
A3	<ul style="list-style-type: none"> • Excelente remoción de Mn, Zn y Sulfatos. • Bajo Requerimiento de reactivos. • Generación de 4 corrientes subproductos. • Alto potencial de aprovechamiento. • No requiere de tratamiento de oxidación química o tratamiento biológico. • Bajo requerimiento de espacio. • Baja generación de residuos. 	<ul style="list-style-type: none"> • Consumo de energía desorbitante. • De complejidad alta (En función de la operatividad del sistema de EED). • Costos de operación elevados.

Para la selección de la mejor alternativa se requiere de futuras operación que contribuyan en la verificación de los modelos, la operatividad de los equipos y grado de impurezas de las corrientes productos y agua tratada, por lo que no se puede llegar a un resultado conclusivo. Sin embargo, bajo el supuesto de que la empresa persigue los menores costos de abatimiento y cumplir con la legislación en materia de vertimientos líquidos, además de contar con la infraestructura para el tratamiento biológico, la mejor alternativa corresponde a A1C2.

Bajo el supuesto de no contarse con la infraestructura para el tratamiento biológico, se recomienda el estudio de la operatividad del sistema de EED, seguido por NF. Esto debido a que los costos de abatimiento asociados en A2 y A3 son próximos a los obtenidos para la alternativa A1C1 y A1C2 de no contarse con los biorreactores, pero con una mejor calidad del agua y potencial de aprovechamiento.

7. Conclusiones y recomendaciones

- Se puede considerar a las aguas residuales industriales procedentes del proceso de formulación del fungicida como una fuente de materias primas para la producción de Sulfato de Manganeso (diluido). En todas las alternativas planteadas se logró la revalorización de los residuos para el cumplimiento del mencionado fin. Sin embargo, se recomienda analizar experimentalmente para evaluar la posible presencia de impurezas, entre otros.
- La alternativa 1 reporta los menores costos de operación, la razón de esto es que la empresa ya contaba con la infraestructura para los biorreactores, el tanque de equalización y que dispone de grandes cantidades de agua (provenientes de otra operación) para estabilizar el influente del tratamiento biológico, por lo que es la mejor alternativa desde el punto de vista económico. Si bien la calidad del agua no fue la mejor debido a que no se contempla una remoción de sulfatos, el efluente puede considerarse apto para vertimiento en la medida en que se garantice una remoción cercana al 100% de las sales precipitadas.
- El contenido de Zinc es muy bajo por lo que resulta inviable la recuperación selectiva de esta especie, en cambio, con una precipitación de ambas especies (Zn y Mn) el cambio en el contenido de Zn como impureza resulta insignificante.
- La alternativa 2 es viable, y dependiente de la recuperación obtenida en la de Nanofiltración. Para el presente proyecto se fijó en 50%, pero lo ideal es que este se encontrara por encima del 70%. De esta manera aumentaría la calidad del concentrado (mayor contenido en sulfatos) para la operación del tratamiento de lodos, disminuiría de manera significativa el volumen de concentrado a ser manejado en el evaporador y las cantidades de lodos para disposición, lo que se traduce en un menor costo de operación y de capital (evaporador significativamente más pequeño). Se logra con esta una remoción de la carga

contaminante de cerca del 100% del contenido de Manganeseo y Zinc, y de 90% de Sulfatos y Sodio. Se recomienda realizar ensayos experimentales para evaluar el grado máximo de recuperación practico y operatividad de la NF.

- La viabilidad de la alternativa 3 está en función del rendimiento de la EED, así como del costo de energía. Es la mejor alternativa desde el punto de vista ambiental, debido a que tiene el mayor potencial de reaprovechamiento (permitiendo obtener hasta 5 corrientes de subproductos de alto valor comercial), menor generación de residuos y mayor grado de remoción de la carga contaminante. No obstante, sus altos costos de producción (debido principalmente al consumo energético) podrían limitar su implementación.

8. Recomendaciones para trabajos futuros

- Caracterizar de manera rigurosa las aguas residuales industriales, así como los sólidos contenidos en estas. Con una información más completa se podría llegar a una simulación mucho más precisa que permita acercarse más contenido real de impurezas en las corrientes subproductos.
- Simulación del proceso de formulación del fungicida para acoplamiento del mismo en las simulaciones de las alternativas planteadas para determinación de la viabilidad del uso de la solución de Sulfato de Manganeso en el mencionado proceso (así como la solución de Hidróxido de Sodio para el caso de la alternativa 3).
- Construcción de modelos mucho más complejos de los sistemas de NF y EED para la determinación de las características de los subproductos y el agua tratada.
- Optimización de las simulaciones construidas mediante la construcción de sistemas de control, incluir el contenido de materia orgánica, el uso de modelos o bloques más rigurosos, así como corrientes de recirculado para la determinación de las condiciones óptimas de operación.
- Ejecución de ensayos experimentales y pruebas piloto para determinar la funcionalidad, evaluar ensuciamiento, pretratamiento y otros límites prácticos de los procesos de NF y EED.
- Ajustar las estimaciones económicas en función de los mercados regional y las condiciones actuales de la empresa, Ej: la tasa de interés para el cálculo de la amortización en inversión, los costos locales de los subproductos (en función de su calidad real), impuestos locales, depreciación, costos de disposición de sólidos, entre otros.

- Se tiene evidencia que los sistemas de EED y NF pueden tener un mejor desempeño a mayores temperaturas (entre 55 a 58°C) por lo que se podría realizar el planteamiento de un sistema de integración energética entre el influente de estas operaciones con el sistema de tratamiento de lodos, por lo que podría reducirse e incluso eliminarse la necesidad de servicios de enfriamiento. Del mismo modo se podría realizar un planteamiento con equipos de recuperación de presión entre los influentes y efluentes de la EED y NF.
- Dimensionamiento detallado de los equipos en función de los resultados obtenidos de pruebas experimentales, plantas piloto, así como de modelos comerciales.
- Comparar los costos de operación, inversión y de tratamiento [$\$/\text{m}^3$ de agua tratada] con los valores esperados por la empresa.

9. Bibliografía

- Bargeman, G., Steensma, M., ten Kate, A., Westerink, J. B., Demmer, R. L. M., Bakkenes, H., & Manuhutu, C. F. H. (2009). Nanofiltration as energy-efficient solution for sulfate waste in vacuum salt production. *Desalination*, 245(1–3), 460–468. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.02.009>
- Benatti, C. T., Tavares, C. R. G., & Lenzi, E. (2009). Sulfate removal from waste chemicals by precipitation. *Journal of Environmental Management*, 90(1), 504–511. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2007.12.006>
- Biswas, R. K., Habib, M. A., Karmakar, A. K., & Tanzin, S. (2016). Recovery of manganese and zinc from waste Zn-C cell powder: Mutual separation of Mn(II) and Zn(II) from leach liquor by solvent extraction technique. *Waste Management*, 51, 149–156. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.09.041>
- Chen, W. S., Liao, C. T., & Lin, K. Y. (2017). Recovery Zinc and Manganese from Spent Battery Powder by Hydrometallurgical Route. *Energy Procedia*, 107(September 2016), 167–174. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.12.162>
- Chen, X., Ren, P., Li, T., Tremblay, J. P., & Liu, X. (2018). Zinc removal from model wastewater by electrocoagulation: Processing, kinetics and mechanism. *Chemical Engineering Journal*, 349, 358–367. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.099>
- Cichy, B., Jaroszek, H., Mikołajczak, W., Nowak, M., Pisarska, B., Markowicz, P., & Malinowski, T. (2017). Application of nanofiltration for concentration of sodium sulfate waste solution. *Desalination and Water Treatment*, 76(July 2016), 349–357. <https://doi.org/10.5004/dwt.2017.20594>
- Curcio, E., Ji, X., Quazi, A. M., Barghi, S., Di Profio, G., Fontananova, E., ... Drioli, E. (2010). Hybrid nanofiltration-membrane crystallization system for

- the treatment of sulfate wastes. *Journal of Membrane Science*, 360(1–2), 493–498. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.05.053>
- D.A. White, A. Asfar-Siddique (1997). Removal of manganese and iron from drinking water using hydrous manganese dioxide, *Solvent Extr. Ion Extr.* 15 (6) 1133–1145.
- D’Costa, K. (2015). Seawater sulfate removal with nanofiltration. *Filtration and Separation*, 52(2), 22–24. [https://doi.org/10.1016/S0015-1882\(15\)30089-6](https://doi.org/10.1016/S0015-1882(15)30089-6)
- Dorđević, J., Vladislavljević, G. T., & Trtić-Petrović, T. (2017). Liquid-phase membrane extraction of targeted pesticides from manufacturing wastewaters in a hollow fibre contactor with feed-stream recycle. *Environmental Technology (United Kingdom)*, 38(1), 78–84. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1186747>
- Ekmekyapar, A., Asin, C., Demirkiran, N., Künkül, A., Baysar, A., & Ceylan, K. (2012). Reductive leaching of pyrolusite ore by using sawdust for production of manganese sulfate. *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 53(3), 211–217. <https://doi.org/10.3103/S1067821212030054>
- Fattahi, A., Rashchi, F., & Abkhoshk, E. (2016). Reductive leaching of zinc, cobalt and manganese from zinc plant residue. *Hydrometallurgy*, 161, 185–192. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.02.003>
- Fernández-Torres, M. J., Randall, D. G., Melamu, R., & von Blottnitz, H. (2012). A comparative life cycle assessment of eutectic freeze crystallisation and evaporative crystallisation for the treatment of saline wastewater. *Desalination*, 306, 17–23. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2012.08.022>
- aliana-Aleixandre, M. V., Mendoza-Roca, J. A., & Bes-Piá, A. (2011). Reducing sulfates concentration in the tannery effluent by applying pollution prevention

techniques and nanofiltration. *Journal of Cleaner Production*, 19(1), 91–98.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.09.006>

Galiana-Aleixandre, M. V., Iborra-Clar, A., Bes-Piá, B., Mendoza-Roca, J. A., Cuartas-Urbe, B., & Iborra-Clar, M. I. (2005). Nanofiltration for sulfate removal and water reuse of the pickling and tanning processes in a tannery. *Desalination*, 179(1–3 SPEC. ISS.), 307–313.
<https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.11.076>

Global good practices in industrial wastewater treatment and disposal/reuse, with special reference to common effluent treatment plants, Central Pollution Control Board (Ministry of Environment & Forests, Govt. of India) 7– 10

Gullino, M. L., Tinivella, F., Kemmit, G. M., Bacci, L., & Sheppard, B. (2010). Mancozeb, Past, Present, and Future. *Plant Disease*, 94(9), 1076–1087.

Gutknecht, T., Gustafsson, A., Forsgren, C., Ekberg, C., & Steenari, B. (2015). Investigations into Recycling Zinc from Used Metal Oxide Varistors via pH Selective Leaching : Characterization , Leaching , and Residue Analysis, 2015.

Innocenzi, V., & Veglio, F. (2012). Separation of manganese, zinc and nickel from leaching solution of nickel-metal hydride spent batteries by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, 129–130, 50–58. Costos de operación elevados.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.08.003>

Lian, F., Ma, L., Chenli, Z., & Mao, L. (2018). A green preparation of Mn-based product with high purity from low-grade rhodochrosite A green preparation of Mn-based product with high purity from low-grade rhodochrosite. *Series, I O P Conference Science, Materials*, 0–6. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/285/1/012002>

López-Fernández, O., Barroso, M. F., Fernandes, D. M., Rial-Otero, R., Simal-Gándara, J., Morais, S., ... Delerue-Matos, C. (2015). Voltammetric analysis of

- mancozeb and its degradation product ethylenethiourea. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 758, 54–58.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.08.030>
- López-Fernández, O., Yáñez, R., Rial-Otero, R., & Simal-Gándara, J. (2016). Kinetic modelling of mancozeb hydrolysis and photolysis to ethylenethiourea and other by-products in water. *Water Research*, 102, 561–571.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.07.006>
- Lu, J., Dreisinger, D., & Glück, T. (2014). Manganese electrodeposition - A literature review. *Hydrometallurgy*, 141, 105–116.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.11.002>Review
- Lu, H., Wang, J., Wang, T., Wang, N., Bao, Y., & Hao, H. (2017). Crystallization techniques in wastewater treatment: An overview of applications. *Chemosphere*, 173, 474–484.
<https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.070>
- Lu, J., Dreisinger, D., & Glück, T. (2016). Electrolytic manganese metal production from manganese carbonate precipitate. *Hydrometallurgy*, 161, 45–53.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.010>
- Majumder, S., Shakil, N. A., Kumar, J., Banerjee, T., Sinha, P., Singh, B. B., & Garg, P. (2016). Eco-friendly PEG-based controlled release nano-formulations of Mancozeb: Synthesis and bioefficacy evaluation against phytopathogenic fungi *Alternaria solani* and *Sclerotium rolfsii*. *Journal of Environmental Science and Health - Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 51(12), 873–880. <https://doi.org/10.1080/03601234.2016.1211917>
- Mocellin, J., Mercier, G., Morel, J. L., Blais, J. F., & Simonnot, M. O. (2015). Factors influencing the Zn and Mn extraction from pyrometallurgical sludge

- in the steel manufacturing industry. *Journal of Environmental Management*, 158, 48–54. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.04.039>
- Mocellin, J., Mercier, G., Morel, J. L., Charbonnier, P., Blais, J. F., & Simonnot, M. O. (2017). Recovery of zinc and manganese from pyrometallurgy sludge by hydrometallurgical processing. *Journal of Cleaner Production*, 168, 311–321. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.09.003>
- Molina, R., Pariente, I., Rodríguez, I., Martínez, F., & Melero, J. A. (2014). Treatment of an agrochemical wastewater by combined coagulation and Fenton oxidation. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 89(8), 1189–1196. <https://doi.org/10.1002/jctb.4404>
- Nowak, M., Jaroszek, H., & Turkowska, M. (2014). Conversion of waste sodium sulfate with bipolar membrane electrodialysis. *Membranes and Membrane Processes in Environmental Protection*, 119(June), 337–349.
- Košutić, K., Furač, L., Sipos, L., & Kunst, B. (2005). Removal of arsenic and pesticides from drinking water by nanofiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, 42(2), 137–144. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2004.07.003>
- Pakarinen, J., & Paatero, E. (2011). Recovery of manganese from iron containing sulfate solutions by precipitation. *Minerals Engineering*, 24(13), 1421–1429. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.06.004>
- Patil, D. S., Chavan, S. M., & Oubagaranadin, J. U. K. (2016). A review of technologies for manganese removal from wastewaters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4(1), 468–487. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.028>
- Pérez-González, A., Ibáñez, R., Gómez, P., Urtiaga, A. M., Ortiz, I., & Irabien, J. A. (2015). Nanofiltration separation of polyvalent and monovalent anions in

- desalination brines. *Journal of Membrane Science*, 473, 16–27.
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.045>
- Pisarska, B., Jaroszek, H., Mikołajczak, W., Nowak, M., Cichy, B., Stopa, H., & Markowicz, P. (2017) ^B. Application of electro-electrodialysis for processing of sodium sulphate waste solutions containing organic compounds: Preliminary study. *Journal of Cleaner Production*, 142, 3741–3747.
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.10.092>
- Pisarska, B., Mikołajczak, W., Jaroszek, H., Nowak, M., Dylewski, R., & Cichy, B. (2017) ^A. Processing of sodium sulphate solutions using the EED method: From a batch toward a continuous process. *Polish Journal of Chemical Technology*, 19(1), 54–58. <https://doi.org/10.1515/pjct-2017-0008>
- Ríos, F., & Wierma, N. (2016). Determinación de etilentiourea en acelgas tratadas con Zineb. Efecto del calor húmedo por ebullición, 24, 180–186.
- Romero, A. (2014). Lixiviación de manganeso del concentrado plomo-plata para la producción de sulfato de manganeso (Tesis de grado). Universidad nacional mayor de San Marcos.
- Sakar, H., Balcik Canbolat, C., Karagunduz, A., & Keskinler, B. (2016). Sulfate removal from nanofiltration concentrate of alkaloid wastewater by electrodialysis. *Desalination and Water Treatment*, 57(44), 21003–21014.
<https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1125803>
- Saltmiras, D. A., & Lemley, A. T. (2000). Degradation of ethylene thiourea (ETU) with three Fenton treatment processes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 48(12), 6149–6157. <https://doi.org/10.1021/jf000084v>
- Sayilgan, E., Kukrer, T., Yigit, N. O., Civelekoglu, G., & Kitis, M. (2010). Acidic leaching and precipitation of zinc and manganese from spent battery powders

using various reductants. *Journal of Hazardous Materials*, 173(1–3), 137–143.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.08.063>

W. Zhang, C. Cheng (2007). Manganese metallurgy review. Part II: manganese separation and recovery from solution, *Hydrometallurgy* 89 160–177.

W.W. Eckenfelder (2000). *Industrial Water Pollution Control*, McGraw-Hill , pp. 151.

Xanthopoulos, P., Agatzini-Leonardou, S., Oustadakis, P., & Tsakiridis, P. E. (2017). Zinc recovery from purified electric arc furnace dust leach liquors by chemical precipitation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(4), 3550–3559. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.07.023>

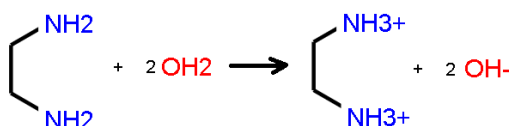
Yan, Z. Q., Zeng, L. M., Li, Q., Liu, T. Y., Matsuyama, H., & Wang, X. L. (2016). Selective separation of chloride and sulfate by nanofiltration for high saline wastewater recycling. *Separation and Purification Technology*, 166, 135–141. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.04.009>

Yang, C., Hu, Y., Cao, L., & Yang, J. (2003). Droplet microfluidics on a planar surface. *VTT Publications*, 60(504), 3–194. <https://doi.org/10.1002/aic>

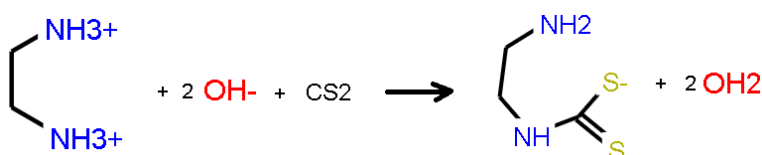
ANEXOS

Anexo 1: Síntesis de Mancozeb.

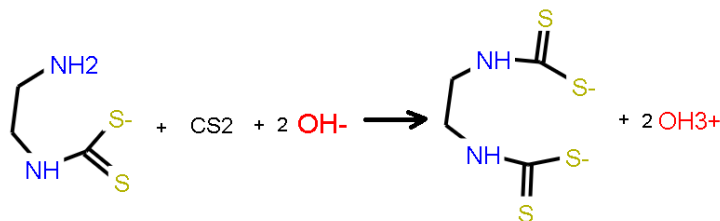
El proceso de formulación de Mancozeb inicia cuando en un reactor tipo batch se diluye la EDA en agua, dando como resultado de esta reacción exotérmica una solución con un pH alto:



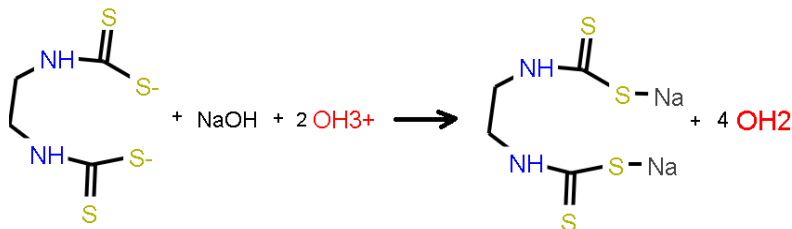
Este pH baja con la adición de Disulfuro de Carbono.



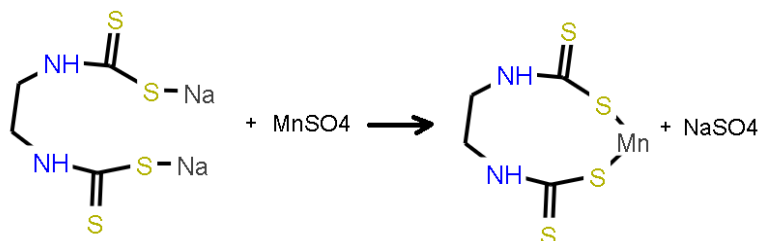
La reacción con el Disulfuro de Carbono también es exotérmica, por lo que el avance de la reacción es controlada por el pH y la temperatura.



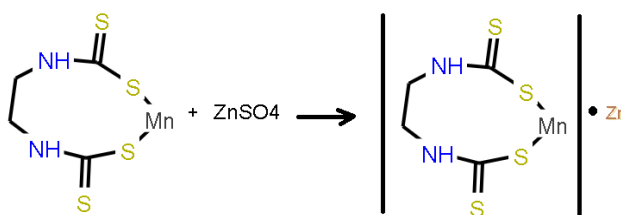
Con la adición de Hidróxido de Sodio el pH y la temperatura vuelven a subir, a partir de este punto es necesario la dosificación adecuada de los dos reactantes (CS_2 y NaOH).



Este mecanismo de reacción corresponde al de la reacción D14 (figura 1), el cual da como resultado una solución concentrada de Nabam, la cual se reacciona con sulfato de manganeso formando un precipitado de Etilen-bis-ditiocarbamato (EBDC) de manganeso o Maneb.

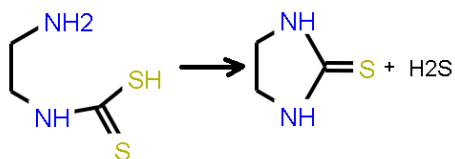


Este precipitado (Maneb) es filtrado obteniéndose una torta que pasa al proceso de reconstitución y la mayor parte del agua residual del proceso, el licor madre. Posterior a esto se da el proceso de reconstitución sobre la torta recuperada, el cual consiste en la dosificación de Sulfato de Zinc, Lignosulfonato de Calcio que actúa como dispersante y Hexametilentetramina que actúa como estabilizante.



El producto final corresponde al lodo de Mancozeb de reconstitución el cual es secado por atomización y al vacío, obteniéndose el producto final. Del proceso de lavado del utilizado en el proceso de secado por atomización se obtiene la segunda corriente de agua residual industrial del proceso. Con respecto al agua usado en el secado al vacío, no participa de manera directa en el proceso de formulación, y esta se usará para acondicionar la solución antes de entrar en los reactores biológicos.

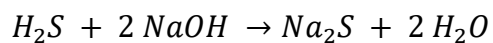
En cuanto a las reacciones colaterales, la más importante corresponde al Etilentiourea (ETU). Este es una impureza altamente soluble en agua y muy común dentro de los EBDC de hasta el 10% en el contenido total. El ETU es ampliamente estudiado como un producto de degradación del fungicida una vez ha sido utilizado, Sin embargo, como ya se mencionó, también se puede formar durante el proceso de manufactura de los EBDC (Saltmiras & Lemley, 2000).



Debido a que la toxicidad de los EBDC está dada por la Etilentiourea (ETU), el cual es esta categorizado con un nivel de toxicidad de I y clasificado como cancerígeno por la EPA, es de vital importancia su detención en las aguas residuales para su adecuado tratamiento.

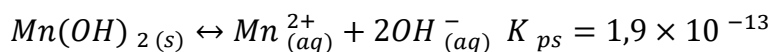
En parte, es por el ETU que en la nueva planta de tratamiento de aguas residuales planteado por la empresa que es necesario un proceso de oxidación avanzada con Peróxido de Hidrógeno.

Entre otras reacciones de colaterales en el proceso de formulación se tiene:



Anexo 2: Precipitación de Hidróxido de Manganeso y Zinc.

Considerando soluciones saturadas de Hidróxido de Manganeso y Zinc, el equilibrio de solubilidad se representa como:



Infiriendo que estas sustancias se comportan como electrolitos fuertes, es válido asumir que se tiene una disociación completa de las especies. El K_{ps} corresponde al producto de solubilidad y en general es el producto de las concentraciones molares de los iones constituyentes, Es decir:

$$K_{ps,Mn} = [Mn^{2+}][OH^{-}]^2 = 1,9 \times 10^{-13}$$

$$K_{ps,Zn} = [Zn^{2+}][OH^{-}]^2 = 1,2 \times 10^{-17}$$

Para soluciones no saturadas se tiene:

$$Q_{Mn} = [Mn^{2+}]_0 [OH^{-}]_0^2$$

$$Q_{Zn} = [Zn^{2+}]_0 [OH^{-}]_0^2$$

En donde Q representa el producto iónico para cada especie y el subíndice 0 las concentraciones iniciales (que no necesariamente implica un equilibrio). Para el caso de estudio se tiene como concentraciones medias:

$$[Mn^{2+}]_0 \simeq 1633 \text{ mg/L} \times 1\text{g}/1000\text{mg} \times 1\text{mol}/54,94 \text{ g} = 2,97 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$[Zn^{2+}]_0 \simeq 62 \text{ mg/L} \times 1\text{g}/1000\text{mg} \times 1\text{mol}/65,38 \text{ g} = 9,48 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$$

Para un pH de 6,7 (pH medio del agua residual) se tienen los siguientes productos iónicos:

$$Q_{Mn} = 2,97 \times 10^{-17} < K_{ps,Mn}$$

$$Q_{Zn} = 2,38 \times 10^{-21} < K_{ps,Zn}$$

Debido a que el producto iónico es menor al producto de la solubilidad se podría decir que no hay precipitado de las especies analizadas. Sin embargo, el análisis presentado corresponde para una solución ideal. Esto quiere decir que puede existir alteraciones en el producto de la solubilidad en función de las demás sustancias presentes en el agua residual. Algunas de estas consideraciones de solución no ideales si son consideradas en el ambiente de simulación.

A continuación, se presenta diferentes productos iónicos en función del pH, en donde D corresponde a la diferencia entre el producto iónico y el producto de solubilidad, es decir $D = Q - K_{ps}$. Con respecto a esto, los potenciales de hidrógeno en los que a partir de estos se tiene un precipitado de manganeso y zinc corresponden entre 8,4 - 8,5 y 8,5 - 8,6, respectivamente.

pH	[OH-]	Q Mn	Q Zn	D Mn	D Zn
6,7	5,01,E-08	7,46,E-17	2,38,E-21	-1,90,E-13	-1,20,E-17
7	1,00,E-07	2,97,E-16	9,48,E-21	-1,90,E-13	-1,20,E-17
7,5	3,16,E-07	2,97,E-15	9,48,E-20	-1,87,E-13	-1,19,E-17
8	1,00,E-06	2,97,E-14	9,48,E-19	-1,60,E-13	-1,11,E-17
8,4	2,51,E-06	1,87,E-13	5,98,E-18	-2,61,E-15	-6,02,E-18
8,5	3,16,E-06	2,97,E-13	9,48,E-18	1,07,E-13	-2,52,E-18
8,6	3,98,E-06	4,71,E-13	1,50,E-17	2,81,E-13	3,02,E-18

Anexo 3: Balances de masa PTARI.

Debido a que la nueva PTARI de la empresa aún no se encuentra en operaciones, los datos presentados en la tabla 2 corresponde a estimaciones que ha realizado la empresa en función de los diseños planteados. Es de aclarar que la configuración de la nueva planta de tratamiento es mucho más compleja abarcando diferentes etapas a lo largo de cada operación (tanques de mezcla, dosificación, sistemas de mezclado, recirculado de material, entre otros). Debido que no hacer parte de los objetivos el conocer la ingeniería de detalle, además de los impedimentos legales por parte de la empresa en el momento de acceder o citar los informes técnicos de la empresa, el análisis de este se limita a las operaciones globales.

El cálculo de las diferentes cargas contaminantes (W) se realizó en función de los caudales y concentraciones de Mn y Zn en cada una de las corrientes (figura 8).

$$W = Q \cdot C \cdot \frac{1}{1000}$$

En donde $W [=] \frac{Kg}{día}$, $Q [=] \frac{m^3}{día}$ y $C [=] \frac{mg}{L}$

De esto modo se tiene como ejemplo el caso del Zn en la primera etapa de la planta de tratamiento (reciclaje de lodos) se tiene:

$$\begin{aligned} W_{Zn,1} &= 75 \frac{mg}{L} \times 160 \frac{m^3}{día} \times \frac{1}{1000} = 12 \frac{Kg}{día} \\ W_{Zn,2} &= 700 \frac{mg}{L} \times 40 \frac{m^3}{día} \times \frac{1}{1000} = 28 \frac{Kg}{día} \\ W_{Zn,2'} &= 10 \frac{mg}{L} \times 39,6 \frac{m^3}{día} \times \frac{1}{1000} = 0,369 \frac{Kg}{día} \end{aligned}$$

Con respecto a cada una de las operaciones (figura 8) se tiene un balance de masa bastante sencillo asumiendo que los términos de acumulación son nulos y no se presentan reacciones químicas. Con respecto a las operaciones de oxidación avanzadas y

tratamiento biológico no se realizó el análisis con respecto a las reacciones químicas debido a que el análisis realizado sobre el Manganese y Zinc consistió en un balance atómico más no molecular.

$$W_{Zn,1+2'} = W_{Zn,1} + W_{Zn,2'} = 12,369 \frac{Kg}{día} \Rightarrow C_{Zn,1+2'} = 62,10 \frac{mg}{L}$$

$$W_{Zn,1+2} = W_{Zn,1} + W_{Zn,2} = 40 \frac{Kg}{día} \Rightarrow C_{Zn,1+2} = 200 \frac{mg}{L}$$

Para el contenido de Zn en la torta:

$$W_{Zn,2''} = W_{Zn,2} - W_{Zn,2'} = 28 \frac{Kg}{día} - 0.396 \frac{Kg}{día} = 27,604 \frac{Kg}{día}$$

El procedimiento para el cálculo del contenido del Mn y Zn para el resto de corrientes se realizó mediante el mismo analiza ya desarrollado. En relación a los porcentajes de remoción están calculados con base a las estimaciones planteadas para esta planta de tratamiento.

Remoción de Zn para la etapa de reciclaje de lodos con respecto a aguas amarillas y agua de lavado de gases:

$$\%_{zn} = \frac{40 - (12 + 0.396)}{40} \times 100 = 69,01\%$$

$$\%_{zn} = \frac{40 - 0.396}{40} \times 100 = 99,01\%$$

Para el Mn, realizando el mismo análisis se tiene como porcentajes de remoción estimados para la segunda etapa (remoción de manganese) del 99,39 en relación a la corriente 1+2'.

Anexo 4: Modelo ELECNRTL.

El modelo Electrolyte NRTL fue propuesto para sistemas de electrolitos en agua y otros disolventes (incluyendo disolventes mixtos). El modelo se basa en dos supuestos fundamentales:

1. El supuesto de repulsión de iones similares, el cual establece que la composición local de los cationes alrededor de los cationes es cero (y lo mismo ocurre con los aniones alrededor de los aniones). Esto se basa en el supuesto que las fuerzas de repulsión entre iones de carga similar son extremadamente grandes. Esta suposición se justificaba sobre la base de que las fuerzas de repulsión entre iones del signo son muy fuertes para las especies vecinas.
2. La suposición de electroneutralidad local, que establece que la distribución de cationes y aniones alrededor de una especie molecular central es tal que la carga iónica local neta es cero.

En el modelo existe un “exceso” en expresión de energía de Gibbs, el cual contiene dos contribuciones: una contribución para las interacciones de ion-ion de largo alcance que existen más allá del vecindario inmediato de una especie iónica central y el otro relacionado con las interacciones locales que existir en el vecindario inmediato de cualquier especie central.

Además, el cálculo del ELECNRTL se basa en dos modelos: el modelo asimétrico que se utilizan para representar la contribución de las interacciones ion-ion de largo alcance, en el cual se hace uso de la teoría de dos líquidos no aleatorios (NRTL) para representar las interacciones locales; el modelo de contribución de interacción local se desarrolla como simétrico, basado en estados de referencia de un solvente puro y un electrólito completamente disociado en el líquido. Para el desarrollo del presente proyecto se hizo uso del modelo asimétrico. Como consecuencia las constantes de equilibrio se calculan con la energía libre de Gibbs del estado de referencia de los componentes participantes y los coeficientes de actividad de los iones se basan en la dilución infinita en agua pura.

Anexo 5: Especies participantes en la simulación.

Identificación del Componente	Tipo	Nombre	Fórmula
H2O	CONV	Agua	H ₂ O
ZN(OH)2	CONV	Hidróxido de Zinc	Zn(OH) ₂
NA2SO4	CONV	Sulfato de Sodio	Na ₂ SO ₄
NAOH	CONV	Hidróxido de Sodio	NaOH
MN++	CONV	Ión Manganeseo	Mn ²⁺
MNOH+	CONV	-	MnOH ⁺
MN(OH-01	CONV	-	Mn(OH) ₃ ⁻
MN(OH)2	CONV	-	Mn(OH) ₂
ZN++	CONV	Ión Zinc	Zn ²⁺
ZNOH+	CONV	-	ZnOH ⁺
NA+	CONV	Ión Sodio	Na ⁺
H3O+	CONV	Ión Hidronio	H ₃ O ⁺
H2SO4	CONV	Ácido Sulfúrico	H ₂ SO ₄
ZNSO4(S)	SOLID	Sulfato de Zinc	ZnSO ₄
SO4--	CONV	Ión Sulfato	SO ₄ ²⁻
ZN(OH)3-	CONV	-	Zn(OH) ₃ ⁻
HSO4-	CONV	-	HSO ₄ ⁻
OH-	CONV	Ión Hidróxido	OH ⁻
ZN(OH)4-	CONV	-	Zn(OH) ₄ ²⁻
MN-(S)	SOLID	Hidróxido de Manganeseo	Mn(OH) ₂
ZINC-(S)	SOLID	Hidróxido de Zinc	Zn(OH) ₂
MNSO4(S)	SOLID	Sulfato de Manganeseo	MnSO ₄
SODIU(S)	SOLID	Sulfato de sodio	Na ₂ SO ₄
MANEB	SOLID	Maneb	C ₄ H ₆ MnN ₂ S ₄
MANCOZEB	SOLID	Mancozeb	C ₈ H ₁₂ MnN ₄ S ₈ Zn
ZINC--01	CONV	Sulfato de Zinc	ZnSO ₄
MANGA-01	CONV	Sulfato de Manganeseo	MnSO ₄
CO2 (*)	CONV	Dióxido de Carbono	CO ₂
H2CO3 (*)	CONV	Ácido carbónico	H ₂ CO ₃
HCO3- (*)	CONV	Ion bicarbónico	HCO ₃ ⁻
O2 (**)	CONV	Oxígeno	O ₂
H2 (**)	CONV	Hidrógeno	H ₂

(*) En alternativas 2 y 3; (**) En alternativa 3.

En donde el tipo corresponde al atributo para cada componente, no sólido convencional (CONV) y sólido (SOLID). Es de aclarar que este último atributo no corresponde a una subclase, ya que corresponden a sales productos de la química de la solución obtenidas con un modelo electrolítico. Este atributo es tenido en cuenta para la diferenciación de los componentes en las reacciones en las que participen.

La “identificación del componente” corresponde al ID como están referenciando cada componente en las bases de datos de ASPEN PLUS®, Con excepción del Hidróxido de Manganeso e hidróxido de sodio que fueron modificados a comodidad del autor.

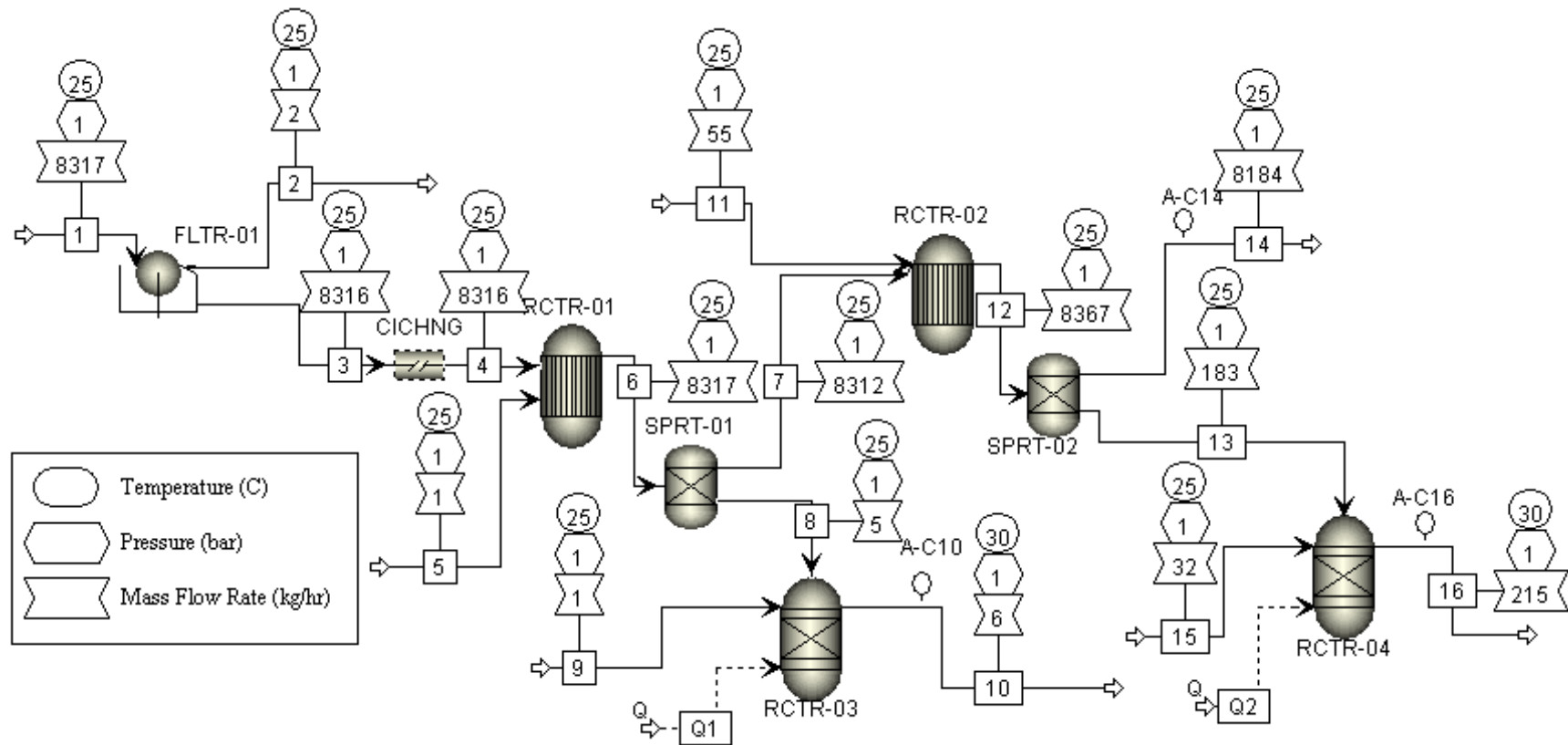
Es importante mencionar que no se tuvieron en cuenta la formación de las sales hidratadas por motivos de simplicidad, lo cual es válido para este caso en particular ya que no se tiene planteado ninguna operación de secado en las alternativas. De igual forma, las reacciones en las que presentan dichas sales hidratadas tampoco son presentadas en la presente sección.

Anexo 6: Reacciones Químicas planteadas en el modelo ELECNRTL.

1	Equilibrio	$2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$
2	Equilibrio	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$
3	Equilibrio	$\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
5	Equilibrio	$\text{Zn}^{2+} + 4 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$
6	Equilibrio	$\text{Zn}^{2+} + 3 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Zn}(\text{OH})_3^-$
7	Equilibrio	$\text{ZnOH}^+ \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{OH}^-$
8	Equilibrio	$\text{Mn}^{2+} + 3 \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Mn}(\text{OH})_3^-$
9	Equilibrio	$\text{MnOH}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{OH}^-$
SODIU(S)	Sal	$\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{s}) \leftrightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
MNSO4(S)	Sal	$\text{MnSO}_4(\text{s}) \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
ZNSO4(S)	Sal	$\text{ZnSO}_4(\text{s}) \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
ZINC-(S)	Sal	$\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{ZnOH}^+ + \text{OH}^-$
MN-(S)	Sal	$\text{Mn}(\text{OH})_2(\text{s}) \leftrightarrow \text{MnOH}^+ + \text{OH}^-$
NA2SO4	Disociación	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2 \text{Na}^+ + \text{SO}_4^{2-}$
NAOH	Disociación	$\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{OH}^-$
ZN(OH)2	Disociación	$\text{Zn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{ZnOH}^+ + \text{OH}^-$
MN(OH)2	Disociación	$\text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MnOH}^+ + \text{OH}^-$
ZINC--01	Disociación	$\text{ZnSO}_4 \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$
MANGA-01	Disociación	$\text{MnSO}_4 \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^{2-}$

Las reacciones en las que participa el O_2 , H_2 , CO_2 y especies derivadas de estas fueron presentados previamente en el proyecto, y estas no conforman el set de reacciones para el cálculo de los bloques RGibbs, es decir, no se presentan en la carpeta ‘chemistry’ para el cálculo del equilibrio en la simulación, sino que se trabajan como reacciones estequiométricas (ya previamente explicado).

Anexo 7: PFD de alternativa 1 (configuración 1).



Anexo 8: Corrientes Alternativa 1 (configuración 1)

Mass Flow kg/hr	1*	2	3	4	5	6	7	8
H2O	7544,18892	0	7544,18892	7544,18892	0,7	7544,88919	7541,15619	3,73299991
ZN(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0
NA2SO4	0	0	0	0	0	0	0	0
NAOH	0	0	0	0	0	0	0	0
MN++	18,9223356	0	18,9223356	18,9223356	0	18,8701061	18,8607912	0,00933641
MNOH+	0,00055817	0	0,00055817	0,00055817	0	0,06895723	0,068895	0,000034104
MN(OH-01	6,9988E-14	0	6,9988E-14	6,9988E-14	0	1,1028E-07	1,1047E-07	5,4682E-11
MN(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0
ZN++	0,54458161	0	0,54458161	0,54458161	0	0,01045313	0,01043247	5,1643E-06
ZNOH+	0,00017662	0	0,00017662	0,00017662	0	0,00038866	0,00038829	1,9221E-07
NA+	232,397045	0	232,397045	232,397045	0,40234042	232,799385	232,684203	0,11518262
H3O+	0,000044688	0	0,000044688	0,000044688	1,8937E-20	3,5689E-07	3,5693E-07	1,7669E-10
H2SO4	8,3697E-20	0	8,3697E-20	8,3697E-20	0	5,2381E-24	5,2438E-24	2,5958E-27
ZNSO4(S)	0	0	0	0	0	0	0	0
ZINC-(S)	0	0	0	0	0	0,81173009	0,04058769	0,77116617
MNSO4(S)	0	0	0	0	0	0	0	0
SODIU(S)	0	0	0	0	0	0	0	0
ZN(OH)3-	1,6491E-17	0	1,6491E-17	1,6491E-17	0	6,0119E-13	5,9927E-13	2,9665E-16
HSO4-	0,00097316	0	0,00097316	0,00097316	0	7,7356E-06	7,7372E-06	3,83E-09
OH-	0,000028204	0	0,000028204	0,000028204	0,29765958	0,00349551	0,00349234	1,7288E-06
ZN(OH)4-	2,3949E-14	0	2,3949E-14	2,3949E-14	0	1,0804E-07	1,0765E-07	5,329E-11
SO4--	519,445333	0	519,445333	519,445333	0	519,446288	519,189281	0,25700748
MN-(S)	0	0	0	0	0	0	0	0
MANEB	0	0	0	0	0	0	0	0
MANCOZEB	0	0	0	0	0	0	0	0
ZINC--01	0	0	0	0	0	0	0	0
MANGA-01	0	0	0	0	0	0	0	0
Total Flow kg/h	8315,5	0	8315,5	8315,5	1,4	8316,9	8312,01427	4,88573378
Total Flow m³/h	7,67113498	0	7,67113498	7,67113498	0,00091726	7,67215085	7,66815083	0,00400543
Temperature C	25		25	25	25	24,850761	24,8535236	24,8535236
Pressure bar	1		1	1	1	1	1	1
PH	6,82018887		6,82018887	6,82018887	17,7459663		8,91763134	8,9176302

Mass Flow kg/h	9	10	11	12	13	14	15	16
H2O	0	4,01218876	27,5	7568,65619	139,999999	7428,65619	0	151,726155
ZN(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0
NA2SO4	0	0	0	0	0	0	0	0
NAOH	0	0	0	0	0	0	0	0
MN++	0	0,00936244	0	0,09169323	0,00169607	0,08999693	0	17,8769482
MNOH+	0	1,0995E-08	0	0,00528388	0,000097738	0,00518614	0	0,00210625
MN(OH-01	0	2,954E-18	0	4,0843E-06	7,5548E-08	4,0087E-06	0	5,8425E-09
MN(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0
ZN++	0	0,50663183	0	0,000026871	4,9705E-07	0,000026374	0	0,00186903
ZNOH+	0	0,000081457	0	0,000020987	3,882E-07	0,000020599	0	3,0042E-05
NA+	0	0,11518262	15,8062308	248,490433	4,59641178	243,894021	0	4,59641178
H3O+	0	4,9376E-07	7,4394E-19	2,3824E-08	4,4068E-10	2,3383E-08	0	1,7929E-07
H2SO4	0,76	3,6633E-20	0	2,5086E-26	4,6403E-28	2,4622E-26	31,92	1,4778E-22
ZNSO4(S)	0	0	0	0	0	0	0	0
ZINC-(S)	0	0,0008906	0	0,05683718	0,05399532	0,00284185	0	0,0511192
MNSO4(S)	0	0	0	0	0	0	0	0
SODIU(S)	0	0	0	0	0	0	0	0
ZN(OH)3-	0	2,9334E-21	0	5,9626E-12	1,1029E-13	5,8523E-12	0	1,1209E-17
HSO4-	0	0,000024014	0	5,2392E-07	9,6912E-09	5,1423E-07	0	9,9698E-06
OH-	0	8,4836E-10	11,6937692	0,05530599	0,00102301	0,05428284	0	3,2041E-06
ZN(OH)4-	0	5,3486E-19	0	0,000016631	3,0763E-07	0,000016323	0	2,1085E-13
SO4--	0	1,00137156	0	519,189288	9,60362027	509,585668	0	40,8678996
MN-(S)	0	0	0	30,4691661	28,9457078	1,52345866	0	0
MANEB	0	0	0	0	0	0	0	0
MANCOZEB	0	0	0	0	0	0	0	0
ZINC--01	0	0	0	0	0	0	0	0
MANGA-01	0	0	0	0	0	0	0	0
Total Flow kg/h	0,76	5,64573378	55	8367,01427	183,202553	8183,81171	31,92	215,122553
Total Flow m ³ /h	0,00042012	0,00401407	0,03603523	7,71456098	0,1513329	7,56322808	0,01764538	0,15462843
Temperature C	25	30,0028382	25	25,4036487	25,4036487	25,4036487	25	30,0008223
Pressure bar	1	1	1	1	1	1	1	1
PH		5,54041036	17,7459663	10,0947519	10,0947522	10,0947522		7,55435988

* Solo se presenta la subcorriente MIX.

Anexo 9: Balance de energía.

Para los cálculos de balance de energía en los sistemas de tratamiento de lodos se asumen un régimen permanente con flujo estable, es decir, que se cumple los siguientes supuestos:

1. El volumen de control no se mueve con respecto al marco de coordenadas.
2. El estado de la masa en cada punto en el volumen de control no varía con el tiempo.
3. La razón de cambio con la que cruzan la superficie de control el calor permanece constante.

De esto se plantea (primera ley de la termodinámica):

$$Q + \sum \dot{m}_i \cdot \left(h_i + gZ_i + \frac{V_i^2}{2} \right) = \sum \dot{m}_o \cdot \left(h_o + gZ_o + \frac{V_o^2}{2} \right) + W$$

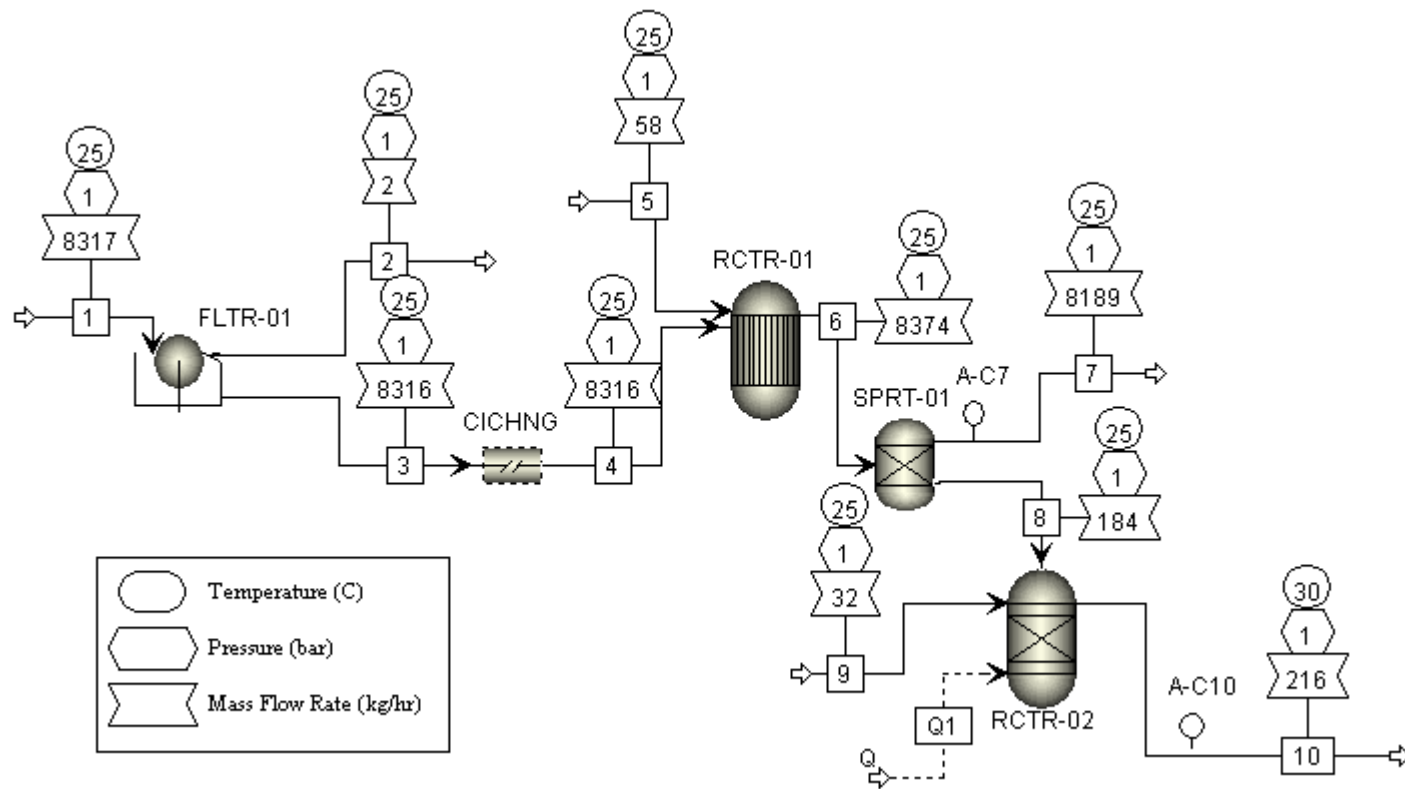
En donde los subíndices i y o corresponden a entrada y salida, respectivamente.

Descartando la energía potencial, cinética y el trabajo del sistema se tiene:

$$Q = \sum \dot{m}_o \cdot h_o - \sum \dot{m}_i \cdot h_i$$

Las entalpías de las soluciones se obtuvieron de las simulaciones en Aspen Plus ®. Sin embargo, se aclara al lector que a partir de la alternativa 2 se optó por el cálculo realizado por el Software con la asignación de las temperaturas de las corrientes de salida.

Anexo 10: PFD de alternativa 1 (configuración 2).

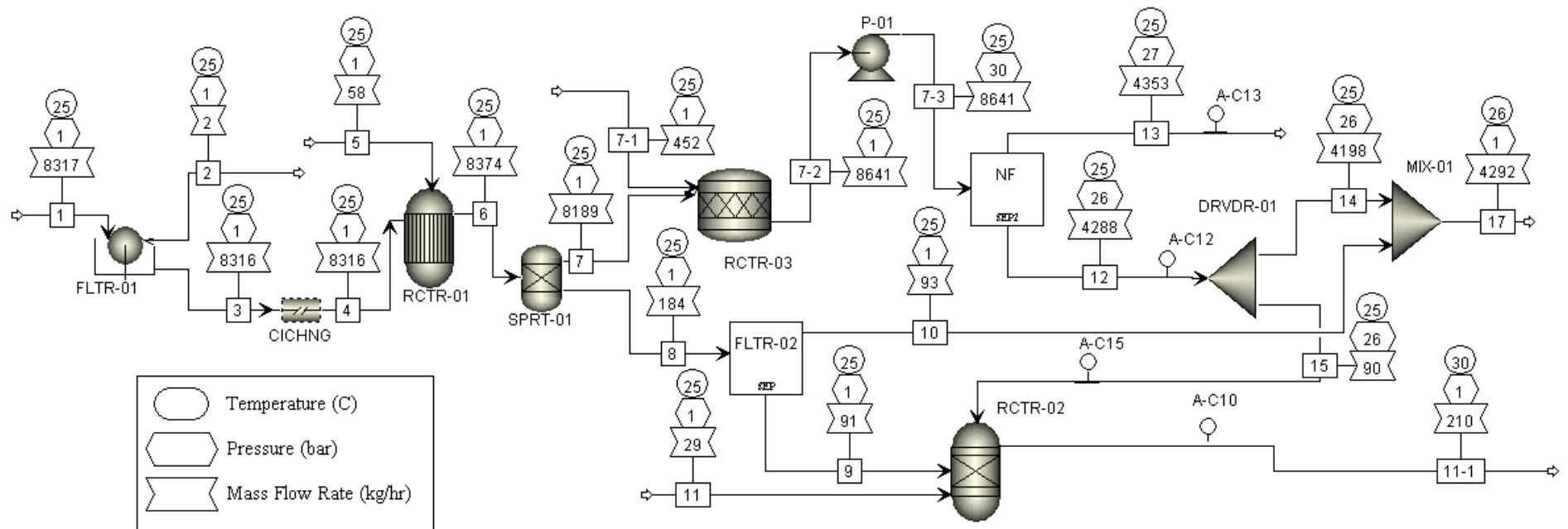


Anexo 11: Corrientes alternativa 1 (configuración 2).

Mass Flow kg/h	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H2O	7544,18892	0	7544,18892	7544,18892	29	7573,18919	7433,08519	140,104	0	151,830157
ZN(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NA2SO4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NAOH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MN++	18,9223356	0	18,9223356	18,9223356	0	0,00253631	0,0024894	4,69E-05	0	17,8660412
MNOH+	0,00055817	0	0,00055817	0,00055817	0	0,00087905	0,00086279	1,63E-05	0	0,00843481
MN(OH-01	7,00E-14	0	7,00E-14	7,00E-14	0	1,57E-05	1,55E-05	2,91E-07	0	1,58E-09
MN(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZN++	0,54458161	0	0,54458161	0,54458161	0	7,37E-07	7,23E-07	1,36E-08	0	0,00011626
ZNOH+	0,00017662	0	0,00017662	0,00017662	0	2,84E-06	2,79E-06	5,25E-08	0	6,61E-07
NA+	232,397045	0	232,397045	232,397045	16,6683888	249,065433	244,457723	4,60771052	0	4,60771052
H3O+	4,47E-05	0	4,47E-05	4,47E-05	7,85E-19	3,97E-09	3,89E-09	7,34E-11	0	4,48E-08
H2SO4	8,37E-20	0	8,37E-20	8,37E-20	0	6,93E-28	6,80E-28	1,28E-29	31,92	9,22E-24
ZNSO4(S)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZINC-(S)	0	0	0	0	0	0,82763918	0,04138196	0,7862573	0	0,7860881
MNSO4(S)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SODIU(S)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZN(OH)3-	1,65E-17	0	1,65E-17	1,65E-17	0	3,56E-11	3,50E-11	6,59E-13	0	4,48E-17
HSO4-	0,00097316	0	0,00097316	0,00097316	0	8,71E-08	8,55E-08	1,61E-09	0	2,49E-06
OH-	2,82E-05	0	2,82E-05	2,82E-05	12,3316112	0,33328527	0,32711953	0,00616577	0	1,29E-05
ZN(OH)4-	2,39E-14	0	2,39E-14	2,39E-14	0	0,00059897	0,00058778	1,11E-05	0	3,38E-12
SO4--	519,445333	0	519,445333	519,445333	0	519,446296	509,83654	9,60975648	0	40,8740432
MN-(S)	0	0	0	0	0	30,6341229	1,53170614	29,1024167	0	0,16377385
MANEB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MANCOZEB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZINC--01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MANGA-01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total Flow kg/h	8315,5	0	8315,5	8315,5	58	8373,5	8189,28362	184,216381	31,92	216,136381
Total Flow m³/h	7,67113498	0	7,67113498	7,67113498	0,03800079	7,71946253	7,56777709	0,15168589	0,01764538	0,1549992
Temperature C	25		25	25	25	25,4136577	25,4138765	25,4138765	25	30,0034783
Pressure bar	1		1	1	1	1	1	1	1	1
PH	6,82018887		6,82018887	6,82018887	17,7459663	10,8739545	10,8739478	10,8739478		8,15701728

* Solo se presenta la subcorriente MIX.

Anexo 12: PFD de alternativa 2.



Anexo 13: Nanofiltración (Diseño).

Parámetros del agua residual:

$$Q \simeq 7.78 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$m \simeq 8187.71 \text{ kg/h}$$

$$T = 25.41^\circ\text{C}$$

$$pH = 10.87$$

Iones:

$$Na = 32330.48 \text{ mg/L}$$

$$Mn = 12.71 \text{ mg/L}$$

$$Zn = 0.078 \text{ mg/L}$$

Cationes:

$$SO_4 = 67453.71 \text{ mg/L}$$

$$HCO_3 = 91.23 \text{ mg/L}$$

$$CO_2 = 0.03 \text{ mg/L}$$

$$CO_3 = 26.67 \text{ mg/L}$$

Membrana seleccionada: DK8040F30 (DK series, Industrial High Rejection Nanofiltration Elements), Con base a los flujos trabajados se selecciona 8 pulgadas de diámetro y 40 pulgadas de largo. Algunas especificaciones de la membrana:

$$\text{Rechazo promedio de sal} = 98.6\%$$

$$\text{Rechazo mínimo de sal} = 98\%$$

$$\text{Área efectiva de membrana } (S_e) = 36.20 \text{ m}^2$$

$$\text{Flux } (f) = 8 \text{ a } 34 \text{ LMH}$$

$$\text{Máxima presión de operación} = 600 \text{ psi } (\sim 41.37 \text{ bar})$$

En función de la naturaleza del agua residual se plantea una recuperación (Y) entre el 40 al 50%, esto con base en criterio ingenieril. Se tiene entonces los siguientes caudales de permeado (Q_p) y concentrado (Q_c).

$$Q_p \simeq Q \cdot Y$$

$$Q_c \simeq Q - Q_p$$

Para una base de cálculo de $Y = 50\%$

$$Q_p = 3.785 \text{ m}^3/\text{h}$$

$$Q_c = 3.785 \text{ m}^3/\text{h}$$

Para el cálculo del número de elementos (N_e) y número de vasos (N_v) de a 3 elementos:

$$N_e = Q_p / (f \cdot S_e)$$

$$N_v = N_e / N_{evp}$$

Para un $f = 21 \text{ LMH}$

$$N_e = 4.98 \simeq 5$$

$$N_v = 1.66 \simeq 2 \Rightarrow N_e = 6$$

Para el cálculo del rechazo o paso de las especies participantes se tiene:

$$SP_s = C_p / C_f$$

$$SP_s = \frac{1 - (1 - Y)^{SP_m}}{Y}$$

En donde C_p es la concentración de la especie en el permeado; C_f es la concentración de la especie en el permeado; SP_m el paso de sal a través de sistema, es decir, 1.4% para el caso de las especies polivalentes y 80% para las monovalentes.

$$SP_s(\text{Polivalentes}) = 0.018$$

$$SP_s(\text{Monovalentes}) = 0.839$$

Siendo conocida la concentración en la alimentación de cada especie en la alimentación se realizó el cálculo para la concentración en el permeado.

$$C_f \cdot SP_s = C_p$$

Para el cálculo de la concentración de cada especie en el concentrado se plantea un balance de masa tal que $m \cdot x_i = m_p \cdot x_{p-i} + m_c \cdot x_{c-i}$. Una vez se determina los flujos másicos de cada especie en el concentrado ($m_c \cdot x_{c-i}$) se plantea $x_{c-i} = m_{c-i}/Q_C$.

	Alimentación	Permeado	Concentrado	
Na	244,7417	104,1745	140,5672	Kg/h
Mn	0,0962	0,0009	0,0953	Kg/h
Zn	0,0006	6,E-06	0,0006	Kg/h
SO ₄	510,6246	4,9312	505,6934	Kg/h
HCO ₃	-	-	-	Kg/h
CO ₂	-	-	-	Kg/h
CO ₃	-	-	-	Kg/h

	Alimentación	Permeado	Concentrado	
Na	32330,48	27522,9908	37137,9692	mg/L
Mn	12,71	0,2455	25,1745	mg/L
Zn	0,08	0,0015	0,1545	mg/L
SO ₄	67453,71	1302,8182	133604,6018	mg/L
HCO ₃	91,23	-	-	mg/L
CO ₂	0,03	-	-	mg/L
CO ₃	26,67	-	-	mg/L

Anexo 14: Nanofiltración (Cálculo de corrientes).

La base de cálculo corresponde a la ya analizada en el anexo 13, pero en este punto se contemplan todas las especies participantes en la simulación. En principio no se cumple el balance de carga por las diferencias en los pasos de iones monovalentes de los divalentes. Con el artificio ya abordado se logró ajustar el balance de cargas para todas las corrientes de salida, esto se evidencia en la igualdad de los flujos molares de aniones y cationes de las diferentes corrientes. Esto corresponde a los datos alimentados al bloque SEP2.

	ALI		PER		CON	
	Kg/h	Kg/m ³	Kg/h	Kg/m ³	kg/h	kg/m ³
H2O	7294,28645	937,5689524				
ZN(OH)2	0	0	0	0	0	0
NA2SO4	0	0	0	0	0	0
NAOH	0	0	0	0	0	0
MN++	0,94913364	0,121996612	0,009165905	0,002356274	0,939967735	0,24163695
MNOH+	4,97E-11	6,38483E-12	2,11438E-11	5,43542E-12	2,85302E-11	7,3342E-12
MN(OH-01	1,64E-32	2,11285E-33	1,58744E-34	4,08082E-35	1,62793E-32	4,1849E-33
MN(OH)2	0	0	0	0	0	0
ZN++	0,02751179	0,00353622	0,000265685	6,82995E-05	0,027246105	0,00700414
ZNOH+	1,64E-11	2,10167E-12	6,95982E-12	1,78916E-12	9,39118E-12	2,4142E-12
NA+	244,457723	31,42130116	104,0536309	26,74900536	140,4040921	36,093597
H3O+	40,9184349	5,259438933	21,89724656	5,629112226	19,02118834	4,88976564
H2SO4	1,26E-08	1,62224E-09	1,21883E-10	3,13323E-11	1,24991E-08	3,2131E-09
ZNSO4(S)	0	0	0	0	0	0
ZINC-(S)	0	0	0	0	0	0
MNSO4(S)	0	0	0	0	0	0
SODIU(S)	0	0	0	0	0	0
ZN(OH)3-	3,93E-36	5,04524E-37	1,67076E-36	4,29502E-37	2,25444E-36	5,7955E-37
HSO4-	330,280988	42,45256915	3,189565799	0,819939794	327,0914222	84,0851985
OH-	4,09E-11	5,2509E-12	2,0426E-11	5,2509E-12	2,0426E-11	5,2509E-12
ZN(OH)4-	8,30E-39	1,06683E-39	3,53286E-39	9,0819E-40	4,76704E-39	1,2255E-39
SO4--	182,983126	23,51968201	1,767091482	0,454265162	181,2160345	46,5850988
MN-(S)	0	0	0	0	0	0
MANEB	0	0	0	0	0	0
MANCOZEB	0	0	0	0	0	0
ZINC--01	0	0	0	0	0	0
MANGA-01	0	0	0	0	0	0
CO2	0					
HCO3-	342,187206	43,98293136	0,091907773	0,023626677	0	0

Para la determinación del paso de los iones hidroxilos e hidronio se hizo uso de la herramienta buscar objetivos (EXCEL) para ajustar el error diferencia de cargas a un valor inferior 10^{-6} (diferencia mínima aceptada para la simulación en Aspen Plus).

	+	12,8200109500009	5,6776473430746	7,1423636069263
	-	12,8200109200024	5,6776473130761	7,1423636069263
		ALI	PER	CON
		Kmol/h	Kmol/h	Kmol/h
	H2O	404,894426	201,278776	203,61565
	ZN(OH)2	0	0	0
	NA2SO4	0	0	0
	NAOH	0	0	0
	MN++	1,73E-02	0,000166844	0,017109936
	MNOH+	6,90E-13	2,93886E-13	3,96554E-13
	MN(OH-01	1,55E-34	1,49821E-36	1,53642E-34
	MN(OH)2	0	0	0
	ZN++	4,21E-04	4,06314E-06	0,000416677
	ZNOH+	1,98E-13	8,44661E-14	1,13974E-13
	NA+	10,6335806	4,526192329	6,107388271
	H3O+	2,15103531	1,1511132	0,99992211
	H2SO4	1,29E-10	1,24268E-12	1,27437E-10
	ZNSO4(S)	0	0	0
	ZINC-(S)	0	0	0
	MNSO4(S)	0	0	0
	SODIU(S)	0	0	0
	ZN(OH)3-	3,37E-38	1,43521E-38	1,93659E-38
	HSO4-	3,40E+00	0,032857702	3,369572258
	OH-	2,40E-12	1,20095E-12	1,20095E-12
	ZN(OH)4-	6,22E-41	2,64789E-41	3,57291E-41
	SO4--	1,90479048	0,018394806	1,886395674
	MN-(S)	0	0	0
	MANEB	0	0	0
	MANCOZEB	0	0	0
	ZINC--01	0	0	0
	MANGA-01	0	0	0
	CO2	0	0	0
	HCO3-	5,608	5,608	0

Estas corrientes pasan a ser reajustadas por Aspen Plus® una vez se defina el bloque SEP2 y se obtengan las corrientes producto.

Anexo 15: Corrientes alternativa 2.

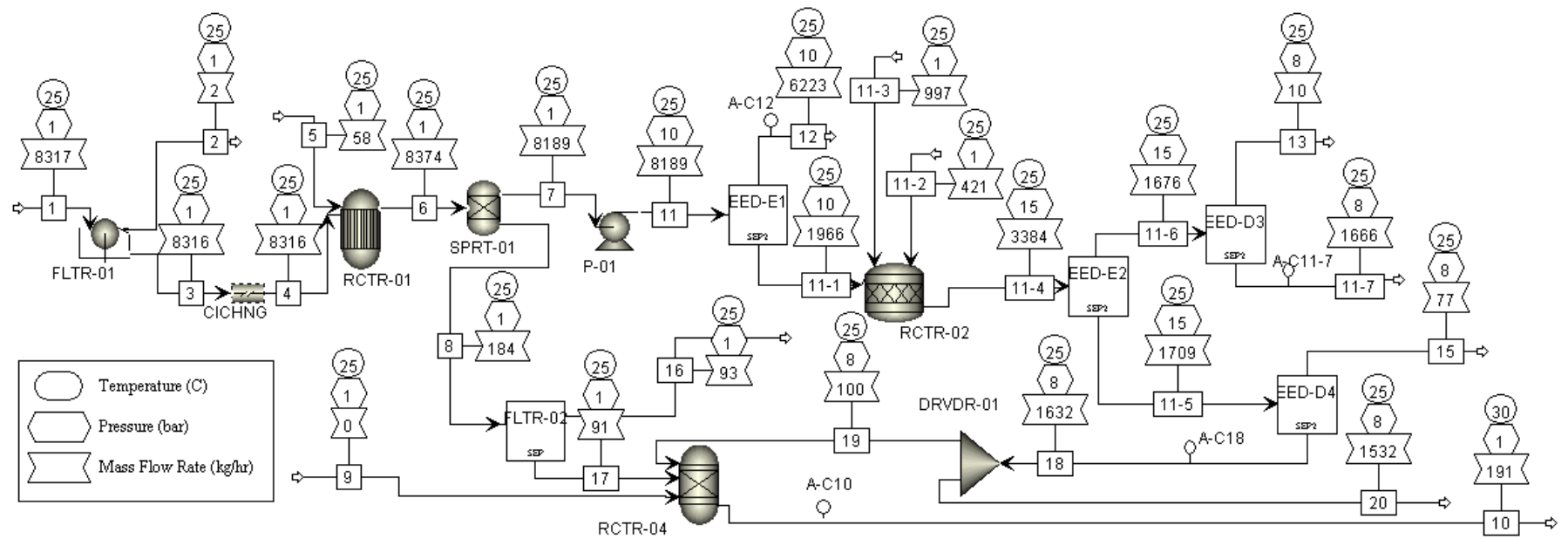
Mass Flow kg/h	1	2	3	4	5	6	7	7,1	7,2	7,3
H2O	7544,18892	0	7544,18892	7544,18892	29	7573,18919	7433,08519	0	7147,43728	7147,5243
ZN(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NA2SO4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NAOH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MN++	18,9223356	0	18,9223356	18,9223356	0	0,00253632	0,00248941	0	0,94913356	0,94913356
MNOH+	0,00055817	0	0,00055817	0,00055817	0	0,00087906	0,0008628	0	1,76E-11	1,79E-11
MN(OH-01	7,00E-14	0	7,00E-14	7,00E-14	0	1,57E-05	1,55E-05	0	7,83E-34	8,40E-34
MN(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZN++	0,54458161	0	0,54458161	0,54458161	0	7,37E-07	7,23E-07	0	0,0275122	0,0275122
ZNOH+	0,00017662	0	0,00017662	0,00017662	0	2,84E-06	2,78E-06	0	5,82E-12	5,95E-12
NA+	232,397045	0	232,397045	232,397045	16,6683888	249,065433	244,457723	0	244,457723	244,457723
H3O+	4,47E-05	0	4,47E-05	4,47E-05	7,85E-19	3,97E-09	3,89E-09	0	107,352595	107,260707
H2SO4	8,37E-20	0	8,37E-20	8,37E-20	0	6,93E-28	6,80E-28	0	2,82E-08	2,88E-08
ZNSO4(S)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZINC-(S)	0	0	0	0	0	0,82763929	0,04138196	0	0	0
MNSO4(S)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SODIU(S)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZN(OH)3-	1,65E-17	0	1,65E-17	1,65E-17	0	3,56E-11	3,50E-11	0	1,93E-37	2,02E-37
HSO4-	0,00097316	0	0,00097316	0,00097316	0	8,71E-08	8,55E-08	0	443,528411	443,997316
OH-	2,82E-05	0	2,82E-05	2,82E-05	12,3316112	0,33328532	0,32711957	0	1,42E-11	1,44E-11
ZN(OH)4-	2,39E-14	0	2,39E-14	2,39E-14	0	0,00059883	0,00058764	0	1,58E-40	1,67E-40
SO4--	519,445333	0	519,445333	519,445333	0	519,446296	509,83654	0	70,9109565	70,4469169
MN-(S)	0	0	0	0	0	30,6341228	1,53170614	0	0	0
MANEB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MANCOZEB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZINC--01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MANGA-01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0	0	0	0	451,848617	0	0
HCO3-	0	0	0	0	0	0	0	0	626,468623	626,468623
Total Flow kg/h	8315,5	0	8315,5	8315,5	58	8373,5	8189,28362	451,848617	8641,13224	8641,13224
Total Flow m³/h	7,67113498	0	7,67113498	7,67113498	0,03800079	7,71946313	7,56777767	253,260653	7,84959777	7,84110919
Temperature C	25		25	25	25	25,4139513	25,4141702	25	25	25,1995411
Pressure bar	1		1	1	1	1	1	1	1	30
PH	6,82018887		6,82018887	6,82018887	17,7459663	10,8739454	10,8739387		0,63379437	0,63365957

* Solo se presenta la subcorriente MIX.

Mass Flow kg/h	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
H2O	140,104	56,0416	84,0624	0	145,649288	3585,48152	3486,40757	3578,34337	76,706535	3663,41746
ZN(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NA2SO4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NAOH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MN++	4,69E-05	1,88E-05	2,82E-05	0	17,6335963	1,60E-09	0,02114686	0,90851154	0,01947515	1,26801862
MNOH+	1,63E-05	6,51E-06	9,76E-06	0	2,42E-09	4,90E-07	2,09E-13	2,32E-11	4,97E-13	3,47E-11
MN(OH-01	2,91E-07	1,17E-07	1,75E-07	0	3,65E-29	0,00841519	2,66E-36	2,82E-33	6,04E-35	5,08E-33
MN(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZN++	1,36E-08	5,45E-09	8,18E-09	0	0,50742672	1,45E-18	0,00061298	0,0263347	0,00056451	0,03668207
ZNOH+	5,25E-08	2,10E-08	3,15E-08	0	8,45E-10	5,09E-15	6,97E-14	7,66E-12	1,64E-13	1,16E-11
NA+	4,60771052	1,84308421	2,76462631	0	3,2587698	177,000609	177,000609	66,0414287	1,41568559	68,806055
H3O+	7,34E-11	2,93E-11	4,40E-11	0	0,18250586	1,88E-12	51,2855838	61,0720376	1,30916011	60,2628917
H2SO4	1,28E-29	5,13E-30	7,69E-30	29,1	1,02E-10	5,37E-36	1,35E-09	1,48E-08	3,18E-10	1,55E-08
ZNSO4(S)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZINC-(S)	0,7862574	0,77053225	0,01572514	0	0	0	0	0	0	0
MNSO4(S)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SODIU(S)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZN(OH)3-	6,59E-13	2,64E-13	3,95E-13	0	0	6,51E-14	6,42E-40	6,73E-37	1,44E-38	1,14E-36
HSO4-	1,61E-09	6,44E-10	9,66E-10	0	7,99834555	1,32E-12	10,4246946	392,469518	8,41310452	395,276352
OH-	0,00616577	0,00246631	0,00369946	0	3,31E-12	126,924738	3,79E-12	1,20E-11	2,56E-13	1,31E-11
ZN(OH)4-	1,11E-05	4,43E-06	6,65E-06	0	0	0,00125073	2,76E-43	1,07E-39	2,29E-41	1,92E-39
SO4--	9,60975648	3,84390259	5,76585389	0	34,8920509	11,3592494	1,04273971	99,619453	2,13547507	102,607601
MN-(S)	29,1024167	28,5203683	0,58204833	0	0	0,02717548	0	0	0	0
MANEB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MANCOZEB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZINC--01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MANGA-01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HCO3-	0	0	0	0	0	0	626,468623	0	0	0
Total Flow kg/h	184,216381	91,0219836	93,1943979	29,1	210,121984	3900,80296	4352,65158	4198,48066	90	4291,67506
Total Flow m³/h	0,1516859	0,06592457	0,08576132	0,01608648	0,15478373	3,57956711	3,79565592	3,9116063	0,08385046	4,00635237
Temperature C	25,4141702	25,4141702	25,4141702	25	30	25	25,1995411	25,1995411	25,1995411	25,6918542
Pressure bar	1	1	1	1	1	26	27	25,56	25,56	1
PH	10,8739387	10,8739388	10,8739388		1,6148324	13,9229549	0,37790443	0,81395297	0,81395297	0,8255566

*Corriente 13 ajustada (retiro de CO₂ utilizado para artificio en balance de cargas).

Anexo 16: PFD de alternativa 3.



Anexo 17: Electro-Electrodiálisis (Diseño).

$$m = 8189.28 \text{ kg/h}$$

$$Q = 7.56 \text{ m}^3/\text{h} = 2.10 \text{ l/s}$$

Se asumió una remoción del 90% del contenido de sales, la recuperación del sistema se fijó en un 80%, esto sin tener la solución de catolito y anolito que para fines prácticos se fijó en 1 m³/h de agua.

Los flujos másicos, concentraciones y pesos equivalentes de las especies participantes para la corriente de entrada al proceso son:

Especies	Qi [Kg/h]	Eq/h	Ci [mg/L]	Eq/L
MN ⁺⁺	0,0025	0,0905	0,3287	1,E-05
MNOH ⁺	0,0009	0,0120	0,1141	2,E-06
MN(OH-01	2,E-05	0,0001	0,0021	2,E-08
ZN ⁺⁺	7,E-07	2,E-05	0,0001	3,E-09
ZNOH ⁺	3,E-06	3,E-05	0,0004	4,E-09
NA ⁺	244,46	10637,85	32314,92	1,4062
ZN(OH)3-	3,E-11	4,E-10	4,E-09	5,E-14
HSO4-	9,E-08	2,E-06	1,E-05	2,E-10
ZN(OH)4-	0,0006	0,0042	0,0748	6,E-07
SO4--	509,8365	10555,62	67395,39	1,3953
TOTAL	754,2982	21193,58	99710,83	2,8016

En donde $C_0 = 2.8016 \text{ eq/l}$

Para la concentración final:

$$C = C_0 \cdot 0.9 \rightarrow C = 0.1401 \text{ eq/l}$$

Para este diseño se toma un tamaño de celda de 2 m², con un paso típico de 1 kg/h por cada 3.65 m² de membrana. Se tiene entonces para el cálculo del número de número de membranas requeridas:

$$n = 754.2982 \text{ kg/h} \cdot \frac{3.65 \text{ m}^2}{\text{kg/h}} \cdot \frac{1}{2 \text{ m}^2} \simeq 1377$$

Para el cálculo del campo eléctrico (I), potencia (E) y voltaje (V) aproximado se tiene:

$$I = \frac{F \cdot Q \cdot (C_0 - C)}{n \cdot \xi}$$

$$V = I \cdot R$$

$$E = I^2 \cdot R$$

En donde F es la constante de Faraday; ξ es la eficiencia de corriente, el cual se asumió de 0.8; R es la resistencia eléctrica y se asume en 0.25 omh. Los datos asumidos son tomados en función de bibliografía y criterio de expertos.

$$I = \frac{96485.34 \frac{Amp \cdot s}{eq} \cdot 2.10 \text{ l/h} \cdot (2.8016 \text{ eq/l} - 0.1401 \text{ eq/l})}{1377 \cdot 0.8} = 435.42 \text{ Amp}$$

$$V = 435.42 \text{ Amp} \cdot 25 \text{ omh} = 10885.55 \text{ Volt}$$

$$E = (435.42 \text{ Amp})^2 \cdot 25 \text{ omh} = 4739,80 \text{ kW}$$

Anexo 18: Electro-Electrodialisis (Cálculo de corrientes).

La base de cálculo corresponde al ya presentado en el anexo 17, pero en este caso se consideran la totalidad de especies. El primer bloque (EED-01) consistió en la separación del permeado. Si bien no hay cumplimiento del balance de cargas entre concentrados, como se trata de un único concentrado (por limitaciones del bloque) si se cumple el balance de cargas.

		10,63368	0,8507	9,783	0				
		10,63368	0,8507	0	9,783				
		ALI		PER		CON-AN (-) / No AA		CON-CA (+) / No AA	
		Kg/h	Kmol/h	kg/h	Kmol/h	Kg/h	Kmol/h	Kg/h	Kmol
	H2O	7433,09	412,5989	5946,47	330,08	743,31	41,26	743,31	41,26
	ZN(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0
	NA2SO4	0	0	0	0	0	0	0	0
	NAOH	0	0	0	0	0	0	0	0
+	MN++	0,00248	4,52E-05	0,0002	4E-06	0	0	0,0023	4E-05
+	MNOH+	0,00086	1,20E-05	6,9E-05	1E-06	0	0	0,0008	1E-05
-	MN(OH-01	1,6E-05	1,49E-07	1,3E-06	1E-08	1E-05	1E-07	0	0
	MN(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0
+	ZN++	6,4E-07	9,72E-09	5,1E-08	8E-10	0	0	6E-07	9E-09
+	ZNOH+	2,5E-06	3,00E-08	2E-07	2E-09	0	0	2E-06	3E-08
+	NA+	244,458	10,63358	19,5566	0,8507	0	0	224,9	9,7829
+	H3O+	3,9E-09	2,06E-10	3,1E-10	2E-11	0	0	4E-09	2E-10
	H2SO4	7,1E-28	7,23E-30	7,1E-28	7E-30	0	0	0	0
	ZNSO4(S)	0	0	0	0	0	0	0	0
	ZINC-(S)	0,04143	0,000417	0,04143	0,0004	0	0	0	0
	MNSO4(S)	0	0	0	0	0	0	0	0
	SODIU(S)	0	0	0	0	0	0	0	0
-	ZN(OH)3-	3,1E-11	2,66E-13	2,5E-12	2E-14	3E-11	2E-13	0	0
-	HSO4-	8,7E-08	8,95E-10	7E-09	7E-11	8E-08	8E-10	0	0
-	OH-	0,32713	0,019234	0,02618	0,0015	0,301	0,0177	0	0
-	ZN(OH)4-	0,00052	3,90E-06	4,2E-05	3E-07	0,0005	4E-06	0	0
-	SO4--	509,837	5,30722	40,7869	0,4246	469,05	4,8826	0	0
	MN-(S)	1,53172	0,017219	1,53172	0,0172	0	0	0	0
	MANEB	0	0	0	0	0	0	0	0
	MANCOZEB	0	0	0	0	0	0	0	0
	ZINC--01	0	0	0	0	0	0	0	0
	MANGA-01	0	0	0	0	0	0	0	0

Para EED-02 Se llevó un ajuste para el balance de cargas tal como se abordó en el anexo 14. Además, también se considera la generación de oxígeno e hidrógeno (tal como se presentó en el desarrollo de la alternativa 3) y el ingreso de la corriente 11-3 (agua).

		14,54391919	4,97374121		
		14,54391921	4,97374121		
	Ali (concentrados)	CON-AN (-)			
	Kmol/h	Kg/h	Kmol/h	kg/h	
	H2O	107,443836	1935,63079	214,887672	3871,26158
	ZN(OH)2	0	0	0	0
	NA2SO4	0	0	0	0
	NAOH	0	0	0	0
+	MN++	0,01727104	0,94881876	0	0
+	MNOH+	3,16E-14	2,2747E-12	0	0
-	MN(OH-01	1,65E-38	1,751E-36	1,65E-38	1,75E-36
	MN(OH)2	0	0	0	0
+	ZN++	0,00042032	0,02748481	0	0
+	ZNOH+	9,14E-15	7,5333E-13	0	0
+	NA+	9,57022251	220,01195	0,03542725	0
+	H3O+	4,93831396	93,9399169	4,93831396	93,93991687
	H2SO4	1,85E-09	1,8122E-07	1,85E-09	1,85E-09
	ZNSO4(S)	0	0	0	0
	ZINC-(S)	0	0	0	0
	MNSO4(S)	0	0	0	0
	SODIU(S)	0	0	0	0
-	ZN(OH)3-	3,71E-42	4,3184E-40	3,71E-42	4,32E-40
-	HSO4-	4,57925559	444,517911	4,58E+00	4,45E+02
-	OH-	1,87E-14	3,1791E-13	1,87E-14	3,18E-13
-	ZN(OH)4-	3,55E-46	4,7374E-44	3,55E-46	4,74E-44
-	SO4--	0,19724281	18,9480714	1,97E-01	1,89E+01
	MN-(S)	0	0	0	0
	MANEB	0	0	0	0
	MANCOZEB	0	0	0	0
	ZINC--01	0	0	0	0
	MANGA-01	0	0	0	0
	O2	2,392544	76,5585369	2,392544	76,55853694
	H2	4,785088	9,64616319	0	0
	CO2	0	0	0	0
-	HCO3-	9,570178	583,950154	0	0

En EED-03 y EED-04 se da la separación del oxígeno o hidrogeno en función del concentrado, debido hay que no hay separación de las especies ionicas no se presentó problemas en el balance de carga. Aspen Plus ® una vez se definen los bloques SEP2 realiza un reajuste de las especies en cada corriente.

Anexo 19: Corrientes alternativa 3.

Mass Flow kg/h	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
H2O	7544,189	0	7544,189	7544,189	29	7573,189	7433,085	140,104	0	137,7948
ZN(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NA2SO4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NAOH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MN++	18,92234	0	18,92234	18,92234	0	0,002536	0,002489	4,69E-05	0	16,01212
MNOH+	0,000558	0	0,000558	0,000558	0	0,000879	0,000863	1,63E-05	0	7,70E-03
MN(OH-01	7,00E-14	0	7,00E-14	7,00E-14	0	1,57E-05	1,55E-05	2,91E-07	0	1,40E-09
MN(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZN++	0,544582	0	0,544582	0,544582	0	7,37E-07	7,23E-07	1,36E-08	0	0,000104
ZNOH+	0,000177	0	0,000177	0,000177	0	2,84E-06	2,79E-06	5,25E-08	0	6,05E-07
NA+	232,397	0	232,397	232,397	16,66839	249,0654	244,4577	4,607711	0	1,892716
H3O+	4,47E-05	0	4,47E-05	4,47E-05	7,85E-19	3,97E-09	3,89E-09	7,34E-11	0	4,22E-08
H2SO4	8,37E-20	0	8,37E-20	8,37E-20	0	6,93E-28	6,80E-28	1,28E-29	0	8,61E-24
ZNSO4(S)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZINC-(S)	0	0	0	0	0	0,827639	0,041382	0,786257	0	0,770376
MNSO4(S)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SODIU(S)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZN(OH)3-	1,65E-17	0	1,65E-17	1,65E-17	0	3,56E-11	3,50E-11	6,59E-13	0	3,99E-17
HSO4-	0,000973	0	0,000973	0,000973	0	8,71E-08	8,55E-08	1,61E-09	0	2,18E-06
OH-	2,82E-05	0	2,82E-05	2,82E-05	12,33161	0,333285	0,32712	0,006166	0	1,05E-05
ZN(OH)4-	2,39E-14	0	2,39E-14	2,39E-14	0	0,000599	0,000588	1,11E-05	0	2,88E-12
SO4--	519,4453	0	519,4453	519,4453	0	519,4463	509,8365	9,609756	0	31,95972
MN-(S)	0	0	0	0	0	30,63412	1,531706	29,10242	0	2,584408
MANEB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MANCOZEB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZINC--01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MANGA-01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HCO3-	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Total Flow kg/h	8315,5	0	8315,5	8315,5	58	8373,5	8189,284	184,2164	0	191,022
Total Flow m ³ /h	7,671135	0	7,671135	7,671135	0,038001	7,719463	7,567777	0,151686	0	0,139786
Temperature C	25		25	25	25	25,41366	25,41388	25,41388		30
Pressure bar	1		1	1	1	1	1	1		1
pH	6,820189		6,820189	6,820189	17,74597	10,87395	10,87395	10,87395		8,13

*Solo se presenta la subcorriente MIX.

Mass Flow kg/h	11	11,1	11,2	11,3	11,4	11,5	11,6	11,7 (14*)	12	13
H2O	7433,085	1285,095	0	997,1673	1935,631	1075,752	861,8373	861,8373	6147,99	0
ZN(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NA2SO4	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
NAOH	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MN++	0,002487	3,02E-05	0	0	0,948818	0	0,94881	0,94881	0,000268	0
MNOH+	0,000863	3,21E-05	0	0	2,27E-12	0	1,08E-05	1,08E-05	6,12E-05	0
MN(OH)-01	1,56E-05	1,73E-05	0	0	1,75E-36	0	2,76E-16	2,81E-16	7,56E-08	0
MN(OH)2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZN++	6,95E-07	8,79E-09	0	0	0,027485	0	0,027482	0,027482	2,30E-06	0
ZNOH+	2,68E-06	9,97E-08	0	0	7,53E-13	0	3,58E-06	3,59E-06	6,04E-06	0
NA+	244,4577	220,012	0	0	220,012	0,81	219,202	219,202	24,44577	0
H3O+	3,90E-09	1,15E-10	0	1,90E-06	93,93992	91,8723	4,49E-06	4,50E-06	9,18E-09	0
H2SO4	6,89E-28	3,66E-30	0	0	1,81E-07	5,12E-07	1,17E-29	1,19E-29	5,07E-27	0
ZNSO4(S)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZINC-(S)	0,041398	0,037178	0	0	0	0	0	0	2,41E-05	0
MNSO4(S)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
SODIU(S)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZN(OH)3-	3,37E-11	3,75E-11	0	0	4,32E-40	0	6,83E-20	6,88E-20	5,20E-12	0
HSO4-	8,59E-08	4,85E-09	0	0	444,5179	455,0689	1,28E-13	1,28E-13	9,65E-08	0
OH-	0,327123	0,291421	0	1,70E-06	3,18E-13	8,04E-14	6,92E-07	6,95E-07	0,032733	0
ZN(OH)4-	0,000566	0,006181	0	0	4,74E-44	0	5,26E-17	5,33E-17	9,12E-06	0
SO4--	509,8365	458,8529	0	0	18,94807	8,506573	8,88E-08	8,88E-08	50,98365	0
MN-(S)	1,53171	1,536203	0	0	0	0	0	0	0	0
MANEB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MANCOZEB	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
ZINC--01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
MANGA-01	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O2	0	0	0	0	76,55854	76,55854	0	0	0	0
H2	0	0	0	0	9,646163	0	9,646163	0	0	9,646163
CO2	0	0	421,1816	0	0	0	0	0	0	0
HCO3-	0	0	0	0	583,9502	0	583,9502	583,9502	0	0
Total Flow kg/h	8189,284	1965,831	421,1816	997,1673	3384,18	1708,568	1675,612	1665,966	6223,453	9,646163
Total Flow m³/h	7,564857	1,448443	236,0718	1	13,37709	3,545371	9,166051	1,17469	6,170772	14,90311
Temperature C	25,45953	25,45953	25	25	25	25	25	25,06996	25,45953	25,06996
Pressure bar	10	10	1	1	15	15	15	8	10	8
pH	10,87266	11,71023		6,999178			6,806206	6,805252	10,27176	

La corriente 11-7 se ajustó retirando el CO₂ agregado para el artificio del balance de carga que correspondería a la corriente 14.

Mass Flow kg/h	15	16	17	18	19	20
H2O	0	84,0624	56,0416	1075,494	65,90001	1009,594
ZN(OH)2	0	0	0	0	0	0
NA2SO4	0	0	0	0	0	0
NAOH	0	0	0	0	0	0
MN++	0	2,82E-05	1,88E-05	0	0	0
MNOH+	0	9,76E-06	6,51E-06	0	0	0
MN(OH-01	0	1,75E-07	1,17E-07	0	0	0
MN(OH)2	0	0	0	0	0	0
ZN++	0	8,18E-09	5,45E-09	0	0	0
ZNOH+	0	3,15E-08	2,10E-08	0	0	0
NA+	0	2,764626	1,843084	0,81	0,049632	0,760368
H3O+	0	4,40E-11	2,93E-11	92,14399	5,646045	86,49794
H2SO4	0	7,69E-30	5,13E-30	4,00E-07	2,45E-08	3,75E-07
ZNSO4(S)	0	0	0	0	0	0
ZINC-(S)	0	0,015725	0,770532	0	0	0
MNSO4(S)	0	0	0	0	0	0
SODIU(S)	0	0	0	0	0	0
ZN(OH)3-	0	3,96E-13	2,64E-13	0	0	0
HSO4-	0	9,66E-10	6,44E-10	453,6825	27,79901	425,8835
OH-	0	0,003699	0,002466	1,00E-13	6,15E-15	9,42E-14
ZN(OH)4-	0	6,65E-06	4,43E-06	0	0	0
SO4--	0	5,765854	3,843903	9,87862	0,605304	9,273316
MN-(S)	0	0,582048	28,52037	0	0	0
MANEB	0	0	0	0	0	0
MANCOZEB	0	0	0	0	0	0
ZINC--01	0	0	0	0	0	0
MANGA-01	0	0	0	0	0	0
O2	76,55854	0	0	0	0	0
H2	0	0	0	0	0	0
CO2	0	0	0	0	0	0
HCO3-	0	0	0	0	0	0
Total Flow kg/h	76,55854	93,1944	91,02198	1632,009	100	1532,009
Total Flow m³/h	7,378996	0,085761	0,065925	1,357884	0,083203	1,274681
Temperature C	25,35528	25,41388	25,41388	25,35528	25,35528	25,35528
Pressure bar	8	1	1	8	8	8
pH		10,87395	10,87395			

Anexo 20: Análisis Económico.

Como ya se mencionó, la estimación de los costos de capital y operación se estimaron mediante la metodología de Richard Turton, por lo que las tablas y figuras mostradas a continuación con el subíndice (T) no se presentan en este documento, estas se encuentran en el texto original “Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes”, tercera edición.

La estimación presentada corresponde a clase 4 (también conocido como Major Equipment or Factored), es decir, es un estudio conceptual o viabilidad en función de los equipos de mayor importancia con un dimensionamiento aproximado de los mismos. Todos los precios están dados en US (\$).

El cálculo para cada equipo consistió en la determinación de un costo básico (C_{p0}) al año 2001 (año de creación de las tablas y gráficos) en función del tamaño o capacidad del equipo. Para la adicionar los costos asociados con las labores y materiales de instalación, así como todos los costos indirectos asociados (excepto contingencias, honorarios y servicios auxiliares) se ajustó el C_{p0} , este costo corresponde al costo modular (C_{bm}). Dicho ajuste se realizó en función del factor modulara para cada equipo. Además, en el caso de las bombas se adición un factor de presión (en función de la presión de operación). No se hizo énfasis en el material de los equipos, en donde en la mayoría de estos se eligió acero al carbón como material de construcción (material típico y el más económico en la industria de procesos), por esta razón el factor de material fue de 1.

$$\log_{10}(C_{p0}) = K_1 + K_2 \log_{10}(A) + K_3 [\log_{10}(A)]^2$$

En donde K son constantes que dependen del tipo de equipo y A es la capacidad o volumen del equipo.

$$C_{bm} = C_{p0} \cdot F_m$$

En donde F_m es el factor modular de cada equipo.

Para las bombas:

$$C_{bm} = C_{p0}(B_1 + B_2 F_M F_p)$$

En donde B1 y B2 son constantes que depende del tipo de bomba, F_M es el factor del material de construcción y F_p es el factor de presión.

$$\log_{10}(F_p) = C_1 + C_2 \log_{10}(P) + C_3 [\log_{10}(P)]^2$$

En Donde C son constantes que dependen del tipo de bomba y P es la presión de operación en barg.

Para el costo total modular (C_{TM}), el cual incluye contingencias y honorarios, se tiene:

$$C_{TM} = 1.18 \sum_{i=1}^n C_{bm,i}$$

Para el costo la determinación del costo base total (C_{GR}), el cual incluye las instalaciones de los servicios auxiliares, se tiene:

$$C_{GR} = C_{TM} + 0.5 \sum_{i=1}^n C_{bm,i}^0$$

Para este proyecto C_{bm} es igual a C_{bm}^0 , a que el material usado es el estándar y se trabaja próximo a la presión atmosférica (Excepto las bombas que tiene su factor corregido; NF y EED sigue otra metodología, pero se asume la igualdad para estimación)

Casos especiales:

- NF: El costo de la Nanofiltración se estimó en función del área de membrana con un factor de \$300 por área de membrana instalada (tomado de: GE-Osmonics). De igual forma se reajustó dicho calculo en función de impuestos, contingencias y servicios.

- EED: El costo se estimó en función del modelo comercial de electrodiálisis IONLYZER-250-4016, el costo se ajustó en función de la relación del área de membrana requerida y ofrecido por el equipo.
- Evaporador: El costo corresponde al del modelo comercial ENVIDEST MFE 3 que se ajusta a los volúmenes a manejar. No obstante, los costos modulares, modulares total y base total se calcularon siguiendo la metodología del Turton.
- Precipitadores: Se sigue la metodología planteada, pero al no disponer de esta operación en la metodología, se hizo la estimación de costos con equipos “vessels”.
- Oxidación y tratamiento biológico: Costo base se aproximó a los valores reales. No obstante, los costos modulares, modulares total y base total se siguió con la metodología del Turton.

Los costos se ajustaron al presente (2018) mediante el CEPCI.

$$CEPCI (2001) = 394,0$$

$$CEPCI (2018) = 567,5$$

Para el cálculo de los costos de operación (COM) se tiene:

$$COM = DMC + FMC + GE$$

En donde DMC son todos los costos directos (materia prima, disposición de residuos, labores de operación mantenimiento, entre otros); FMC corresponde a los costos ajustados (depreciación, servicios de soporte, impuestos y seguros); GE son los gastos generales, donde solo se incluyó los gastos administrativos. Para cada uno de estos componentes se estimó en función de la tabla 8.2 (T), por lo que se tiene:

$$DMC = C_{RM} + C_{WT} + C_{UT} + 1.33C_{OL} + 0.069FCI + 0.03COM$$

$$FMC = 0.708C_{OL} + 0.068FCI + Depreciación$$

$$GE = 0.177C_{OL} + 0.009FCI + 0.16COM$$

En donde C_{RM} es el costo de la materia prima; C_{WT} es el costo de disposición de residuos sólidos de carácter industrial; C_{UT} son los costos asociados a los servicios de los equipos; FCI es el costo de inversión. La depreciación se tomó del 0.1 (valor típico en la industria de procesos).

Como ya se mencionó, no se incluyó los de patentes, costos de distribución y ventas ni costos de investigación y desarrollo. Esto debido a que el desarrollo del tratamiento de las aguas residuales no hace parte de los objetivos perseguidos por la empresa. Eliminando dichos componentes de las ecuaciones mencionadas y realizando el respectivo ajuste se tiene como costos de operación total:

$$COM = 0.280FCI + 2.73C_{OL} + C_{RM} + C_{WT} + C_{UT}$$

El número de operarios requeridos en cada turno (N_{OL}) se estimó en función del número de equipos (N_{np}):

$$N_{OL} = (6.29 + 0.23N_{np})^{0.5}$$

Asumiendo que un operador trabaja 49 semanas al año (teniendo 3 semanas libres por vacaciones o incapacidades), con turnos de 8 horas al día. Se tiene entonces 245 turnos por operario por año (49 semanas/año · 5 turnos /semana). Teniendo en cuenta que la planta operaría 24 horas diaria la mayor parte del año (360 de operación y 5 por paradas de mantenimiento), y con 3 turnos al día se tendría 1095 turnos operables al año. Se puede decir entonces que el número de operarios requeridos es de 4.5 por turno (1095 turnos al año/245 turnos por operario año). Por lo que el número total de empleados requeridos (N_o) por la planta es de:

$$N_o = N_{OL} \cdot 4.5$$

El salario de los operarios se fijó en \$5600/año (incluyendo todos los beneficios y demás gastos).

Anexo 21: Sumario de costos.

Costos estimados de adquisición de equipos.

	A	Cp0	Referencia (T)	Cbm	Referencia (T)	CTM	CGR	Costo (2018)
Filtro 1	3 m ²	\$ 3.000	Figura A.14	\$ 4.950	Figura A.7	\$ 7.871	\$ 7.871	\$ 11.336
Filtro 2	1 m ²	\$ 1.000		\$ 1.650		\$ 2.624	\$ 2.624	\$ 3.779
Precipitador Zn	40 m ³	\$ 35.200	Figura A.7	\$ 140.800	Figura A.7	\$ 166.144	\$ 236.544	\$ 340.707
Precipitador Mn	60 m ³	\$ 48.000		\$ 192.000		\$ 226.560	\$ 322.560	\$ 464.601
Bomba A2	7,81 kW	\$ 1.953	Tabla A.2;	\$ 10.078	Figura A.18;	\$ 11.893	\$ 16.932	\$ 24.388
Bomba A3	2,36 kW	\$ 1.770	Figura A.3	\$ 7.014	Tabla A.4	\$ 8.276	\$ 11.783	\$ 16.971
RCTR tratamiento de lodos (Zn)	0,2 m ³	\$ 1.200	Figura A.16	\$ 4.800	Figura A.7	\$ 5.664	\$ 8.064	\$ 11.615
RCTR tratamiento de lodos (Mn)	28 m ³	\$ 5.040		\$ 20.160		\$ 23.789	\$ 33.869	\$ 48.783
Evaporador	20 m ²	\$ 760.000	Condorchem*	\$ 912.000	Figura A.19	\$ 1.076.160	\$ 1.532.160	\$ 1.532.160
NF	216,2 m ²			\$ 64.860	GE-Osmonics*	\$ 76.535	\$ 108.965	\$ 108.965
EED	2754 m ²			\$ 1.910.000	IonTech*	\$ 2.253.800	\$ 2.253.800	\$ 2.253.800
Oxidación	60 m ³			\$ 112.000	Empresa*	\$ 132.160	\$ 188.160	\$ 188.160
Clarificador (Biológico)	440 m ³			\$ 910.000	Empresa*	\$ 1.073.800	\$ 1.528.800	\$ 1.528.800
Bioreactor	1800 m ³	\$ 234.000	Figura A.7	\$ 936.000	Figura A.7	\$ 1.104.480	\$ 1.572.480	\$ 2.264.930
Tanque de ecualización	1200 m ³	\$ 156.000	Figura A.7	\$ 468.000	Figura A.7	\$ 552.240	\$ 786.240	\$ 1.132.465

(T) referencias del Turton (3ra edición); * Referencias comerciales.

Los valores de A se estimaron en función de las simulaciones, modelos comerciales de capacidades similares, propuesta de la empresa (Resolución 22 del 2017 CRA) y diseño básico (NF y EED).

Costos estimados de materias primas y sub-productos

Reactivos	Precio [\$/ton]	A1C1 [kg/h]	\$	A1C2 [kg/h]	\$	A2 [kg/h]	\$	A3 [kg/h]	\$
NaOH (50%)	220	59	\$ 12,98	60	\$ 13,20	60	\$ 13,20	58	\$ 12,76
NaOH (27%)	80	0	\$ 0,00	0	\$ 0,00	0	\$ 0,00	1666	\$ 133,28
H ₂ SO ₄	240	33	\$ 7,92	32	\$ 7,68	29	\$ 6,96	0	\$ 0,00
H ₂ SO ₄ (28%)	60	0	\$ 0,00	0	\$ 0,00	0	\$ 0,00	1532	\$ 91,92
MnSO ₄ (23%)	120	215	\$ 25,80	216	\$ 25,92	210	\$ 25,20	191	\$ 22,92
ZnSO ₄ (23%)	150	6	\$ 0,90	0	\$ 0,00	0	\$ 0,00	0	\$ 0,00
O ₂	3000	0	\$ 0,00	0	\$ 0,00	0	\$ 0,00	78	\$ 234,00
H ₂	10000	0	\$ 0,00	0	\$ 0,00	0	\$ 0,00	10	\$ 100,00
H ₂ O ₂	500	0,034	\$ 17,00	0,034	\$ 17,00	0	\$ 0,00	0	\$ 0,00
Total \$/h			\$ 48		\$ 64		\$ 45,36		\$ 594,88
Total \$/año (productos)			\$ 230.688		\$ 223.949		\$ 217.728		\$ 5.029.517
Total \$/año (RM)			\$ 327.456		\$ 327.283		\$ 174.182		\$ 110.246

Los costos de materia prima fueron estimados en función del rango de precios a nivel global (por lo que es necesario un reajuste para futuros proyectos en función de los mercados locales), las soluciones diluidas se estimaron en función del contenido de impurezas, así como de la especie en cuestión. No se incluyen costos de distribución, envíos, entre otros costos indirectos. Consumo de peróxido se estimó como un teórico en función del influente y efluente de la operación (no se dispone de los valores reales). No se agrega costo del agua requerida para proceso de equalización debido a que proviene de las operaciones de secado del proceso de formulación del fungicida.

Costo asociado a pago de nómina.

Equipos:	A1C1	A1C2	A2	A3
Filtro 1	1	1	1	1
Precipitador Zn	1	0	0	0
Precipitador Mn	1	1	1	1
RCTR tratamiento de lodos (Zn)	1	0	0	0
RCTR tratamiento de lodos (Mn)	1	1	1	1
Filtro 2	0	0	1	1
Nanofiltración	0	0	1	0
Electro-Electrodialisis	0	0	0	1
Oxidación	1	1	0	0
T. Biológico	4	4	0	0
Evaporizador	0	0	1	0
Total	10	8	6	5
N _{ol}	2,93	2,85	2,77	2,73
	13,19	12,83	12,462	12,27
N operarios	14	13	13	13
\$/año	\$ 78.400	\$ 72.800	\$ 72.800	\$ 72.800
Total \$/año*	\$ 92.512	\$ 85.904	\$ 85.904	\$ 85.904

* Incluye costos asociados a supervisión.

Costos asociados a servicios de enfriamiento.

	A1C1	A1C2	A2	A3
Gcal/h	0,0148	0,0133	0,0138	0,0067
GJ/h	0,0619	0,0557	0,0578	0,0281
GJ/año	534,50	481,03	499,45	242,81
\$/año*	\$ 272,54	\$ 245,27	\$ 254,66	\$ 123,81

*Costo [\$/GJ] ajustado de la tabla 8.3 (T).

Costos de Mantenimiento, Laboratorios y Suplementos de operación anuales.

	A1C1	A1C2	A2	A3
Matenimiento*	\$ 155.640	\$ 134.501	\$ 131.641	\$ 167.956
Suplementos de operación*	\$ 23.346	\$ 20.175	\$ 19.746	\$ 25.193
Laboratorios*	\$ 2.117	\$ 1.966	\$ 1.966	\$ 1.966

*Estimación en función de tabla 8.2 (T).

Costos asociados a disposición de lodos.

	Residuo Filtro 1	Residuo Evaporador	Biolodo seco
kg/h	1,16	660	6,25
ton/año	10,0224	5702,4	54
\$/año*	\$ 4.009	\$ 2.280.960	\$ 2.644

*Estimación del costo para disposición en función de tabla 8.3 (T).

Costos indirectos.

	A1C1	A1C2	A2	A3	
Depreciación*	\$ 259.400	\$ 224.168	\$ 219.401	\$ 279.927	\$/año
Impuestos y seguros*	\$ 83.008	\$ 71.734	\$ 70.208	\$ 89.577	\$/año
Gastos generales*	\$ 148.891	\$ 132.243	\$ 130.527	\$ 152.316	\$/año
Costos Administrativos*	\$ 37.223	\$ 33.061	\$ 32.632	\$ 38.079	\$/año

*Estimación en función de tabla 8.2 (T).

Consumo de energía eléctrica anual.

	A1C1	A1C2	A2	A3
Consumo de energía [kWh]	496603,9	496603,9	1245279,6	41836262,4
Costo	\$ 79.457	\$ 79.457	\$ 199.245	\$ 6.693.802